

# **ESTUDIO Y PROPUESTAS DE TRATAMIENTO DE PPCP's EN AGUAS RESIDUALES**

**Junio 2008**



**Aigües Netes, S.L**

[info@aiguesnetes.com](mailto:info@aiguesnetes.com)

### **Agradecimientos**

Nos gustaría dar las gracias a todas aquellas personas que nos han apoyado y han confiado en nosotras haciendo posible la realización del presente proyecto. Gracias.

En primer lugar, al LEQUIA, por prestar-nos la posibilidad de realizar el presente proyecto y un especial agradecimiento a Joaquim Comas y Ignasi Rodríguez por el apoyo y la ayuda proporcionada durante la elaboración del mismo. Gracias.

También dar las gracias a nuestro tutor docente Emili Mató, por la dirección y los acertados consejos que nos han permitido encauzar el proyecto por el mejor camino. Gracias.

Nuestros agradecimientos a la Dra. Manuela Hidalgo para dar-nos la oportunidad de realizar el proyecto en su departamento, así como su dedicación, ayuda y confianza durante todo este tiempo. También agradecer a Ester Sagristà sus consejos y ayuda en el laboratorio. Gracias.

Un especial agradecimiento a Hèctor Monclús, por su apoyo, su confianza y su ayuda en todo momento. Gracias.

Finalmente, y no por ello menos importante, agradecer a nuestras familias, amigos, y especialmente a nuestros padres y hermanos que nos han ayudado y han estado siempre a nuestro lado en los momentos buenos y no tan buenos de la carrera y el master, porque han estado apoyándonos en todo momento. También agradecer a Xevi su paciencia, su apoyo y todos los buenos momentos compartidos. Gracias.

A todos ellos, GRACIAS.

Agnieszka Zelańkiewicz y Gemma Serra Prat



## SUMARIO

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>1</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>6</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>7</b>
<b>3. LOS PPCP's . CARACTERÍSTICAS Y EFECTOS SOBRE EL MEDIO</b>	<b>8</b>
3.1. Contaminantes emergentes: Los PPCP's	8
3.2. PPCP's en el medio ambiente. Orígenes de los PPCP's	10
3.3. Características de los PPCP's:	16
<b>4. PRESENCIA DE PPCP's EN LAS AGUAS Y SU ELIMINACIÓN EN LOS PROCESOS DE DEPURACIÓN</b>	<b>19</b>
4.1. Plantas depuradoras y tratamientos convencionales	19
4.1.1. Degradación de PPCP's en plantas depuradoras y tratamientos convencionales	25
4.1.2. Tabla resumen del porcentaje de eliminación de PPCP's con tratamientos convencionales	32
4.2. Alternativas en tratamientos avanzados	34
4.2.1. Tecnología de Membranas	34
4.2.1.1. Microfiltración / Ultrafiltración / Nanofiltración	38
4.2.1.2. Biorreactores de membranas	39
4.2.1.3. Ósmosis inversa	41
4.2.1.4. Electrodialisis	44
4.2.1.5. Degradación de PPCP's en plantas depuradoras con tratamientos avanzados de membranas	45
4.2.1.6. Tabla resumen del porcentaje de eliminación de PPCP's con tecnología de membranas	49



4.2.2.	Tecnologies avançades de oxidació (TAO's): Ozonització.....	50
4.2.2.1.	Degradació de PPCP's en plantes depuradores con tecnologies avançades de oxidació (TAO's).....	53
4.2.2.2.	Tabla resumen del porcentaje de eliminación de PPCP's con tecnologies avançades de oxidació (TAO's).....	55
4.2.3.	Adsorció.....	55
4.2.3.1.	Degradació de PPCP's en plantes depuradores con procesos de adsorció.....	57
4.2.3.2.	Tabla resumen del porcentaje de eliminación de PPCP's con procesos de adsorció.....	58
4.3.	Conclusiones del estudio bibliográfico.....	59
<b>5.</b>	<b>CASO DE ESTUDIO: QUART Y CASTELL D'ARO</b> .....	<b>61</b>
5.1.	Zona de estudio.....	61
5.1.1.	Quart.....	61
5.1.2.	Castell d'Aro.....	61
5.2.	Descripció de la EDAR de Quart .....	62
5.2.1.	Esquema de la EDAR de Quart.....	62
5.2.2.	Paràmetres.....	63
5.3.	Descripció de la EDAR de Castell d'Aro.....	64
5.3.1.	Esquema de la EDAR de Castell d'Aro.....	65
5.3.2.	Paràmetres.....	68
5.3.3.	Planta Piloto de Castell d'Aro.....	69
5.3.3.1.	Esquema de la planta piloto.....	70
5.3.3.2.	Funcionamiento de la planta piloto.....	71
5.3.3.3.	Características de la planta piloto.....	78
5.4.	Estudio comparativo de eliminación de fármacos entre MBR y tratamiento convencional de fangos activados.....	79
5.4.1.	Los PPCP's analizados .....	80

5.4.1.1.	Ibuprofeno.....	81
5.4.1.2.	Naproxeno .....	82
5.4.1.3.	Ácido Clofibrico .....	83
5.4.1.4.	Cafeína.....	84
5.4.1.5.	Carbamacepina.....	85
5.4.1.6.	Diclofenac.....	86
5.4.2.	Determinación de PPCP's en aguas.....	87
5.4.2.1.	Material.....	87
5.4.2.1.1.	Equipo.....	87
5.4.2.1.2.	Reactivos y productos químicos.....	89
5.4.2.2.	Metodología.....	89
5.4.2.2.1.	Muestreo.....	89
5.4.2.2.2.	Filtración.....	90
5.4.2.2.3.	Extracción en fase sólida.....	92
5.4.2.2.4.	Método Cromatográfico.....	94
5.5.	Resultados.....	98
5.5.1.	Cromatogramas.....	98
5.5.2.	Seguimiento de los PPCP's en las EDAR's de Quart y Castell d'Aro.....	103
5.5.2.1.	Resultados obtenidos en la EDAR de Quart.....	103
5.5.2.2.	Resultados obtenidos en la EDAR de Castell d'Aro.....	105
5.5.2.3.	Discusión de los resultados.....	108
5.6.	Conclusiones del caso práctico.....	112
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>114</b>
<b>7.</b>	<b>PROPUESTAS .....</b>	<b>116</b>
<b>8.</b>	<b>ESTIMACIÓN DE COSTES DE INVERSIÓN .....</b>	<b>118</b>
<b>9.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>121</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

El agua, recurso natural indispensable para la vida, es el soporte directo e indirecto de todos los sistemas ecológicos. La intervención del hombre en el ciclo hidrológico y la modificación de su régimen natural producen impactos de diverso signo y tipología que afectan tanto a la propia calidad del recurso como a su entorno ambiental.

La reutilización de las aguas residuales es una parte esencial del uso sostenible del agua. Sin embargo, las actuales plantas de tratamiento no están preparadas para tratar determinados compuestos como los denominados "contaminantes emergentes". Además, la nueva Directiva Marco europea del agua 2000/60/CEE establece el control progresivo de estos contaminantes.

Los hábitos de consumo actuales en nuestra sociedad están generando una serie de residuos o microcontaminantes que hace tan solo unos años no existían. Entre estas nuevas sustancias aparecen los PPCPs (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*) que son un amplio grupo de compuestos químicos utilizados en veterinaria, prácticas agrícolas, salud humana y cosmetología. Después de su administración, estos compuestos son absorbidos y metabolizados por el organismo y luego excretados junto con las aguas residuales.

El mayor problema que presentan estas sustancias en la actualidad es el parcial desconocimiento sobre sus efectos, la ausencia de reglamentaciones que determinen las concentraciones máximas admisibles en los cauces de vertido, la reducción en procesos de depuración convencionales, así como los tratamientos específicos aplicables para su eliminación.

## 2. OBJETIVOS

**Los objetivos generales de este estudio son los siguientes:**

- Estudiar las tipologías de PPCP's y sus influencias para la salud humana y el medio ambiente.
- Estudiar los diferentes sistemas de tratamiento de aguas existentes en plantas depuradoras y evaluar su eficiencia en la depuración de PPCP's.
- Propuestas para el tratamiento de PPCP's en una EDAR (estación depuradora de aguas residuales) urbana.

**Objetivo específico del caso práctico:**

- El empleo de tecnologías de bioreactores de membrana (MBR) para la eliminación de fármacos de efluentes de depuradora y la posterior comparación con los procesos convencionales de depuración son el objeto de nuestro estudio práctico en depuradoras de aguas residuales urbanas. Se analizarán contaminantes emergentes que todavía no están regulados por la ley como el antiinflamatorio ibuprofeno, los analgésicos naproxeno y diclofenac, el antiepiléptico carbamacepina, el regulador del colesterol ácido clofíbrico y el PCP (*Personal Care Product*) cafeína.

### **3. LOS PPCP's. CARACTERÍSTICAS Y EFECTOS SOBRE EL MEDIO.**

En este apartado se analizarán los PPCP's (*Pharmaceuticals and Personal Care Products*) desde un punto de vista descriptivo. Se estudiarán las tipologías de PPCP's más representativas, los orígenes de los mismos y por último su influencia en el medio ambiente.

#### **3.1. Contaminantes emergentes: Los PPCP's**

Los hábitos de consumo actuales en nuestra sociedad están generando una serie de residuos que hace tan solo unos años no existían, no solo como residuos, sino como producto de consumo. Estas sustancias emergentes aparecen principalmente añadidas a cosméticos, como cremas, colonias, perfumes, maquillajes, etc., a productos domésticos de limpieza como desengrasantes, limpiacristales, etc., y a productos farmacéuticos de muy diversa índole, los cuales, modifican sus composiciones anteriores con fórmulas e ingredientes, con el objetivo de ampliar sus rendimientos, mejorar sus propiedades y adaptarse a las nuevas necesidades (J.A.Cortacans, 2005).

Una vez que, por algún u otro motivo, estos productos acaban vertidos por los desagües, generan una serie de residuos caracterizados principalmente por dos aspectos: su baja concentración en el caudal total de aguas residuales y por el desconocimiento de los efectos sobre los procesos de depuración de aguas, los cauces de vertido y, en general, el medio ambiente y la salud humana.

Algunos de estos residuos no son degradados en las plantas de tratamiento y llegan a las aguas superficiales con los vertidos de los efluentes depurados. En el grupo de potenciales PPCP's que pueden impactar el entorno natural figuran antiinflamatorios y analgésicos (como paracetamol, ácido acetilsalicílico, Ibuprofeno, diclofenac y naproxeno); antidrepresivos (benzodiacepinas); antiepilépticos (carbamacepina);

antineoplásicos (bisulfan y ciclofosfamidias); antilipemiantes (fibratos y estatinas); betabloqueantes (atenolol, propanolol y metoprolol); antiulcerosos y antihistamínicos (ranitidina y famotidina); antibióticos (sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol, tilosina y trimetopina) y otras sustancias.

Dentro de las sustancias farmacológicamente activas, pueden considerarse como más representativos los siguientes grupos terapéuticos (J.A.Cortacans, 2005):

- Antinflamatorios y analgésicos. Se emplean fundamentalmente para combatir el dolor. La mayor parte de estos fármacos tienen también propiedades analgésicas y antipiréticas. Su forma de acción es inhibiendo la síntesis de compuestos involucrados en la respuesta inflamatoria. Dentro de este grupo los compuestos más empleados son el paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno y diclofenac.
- Antidepresivos. Los más frecuentes son las benzodiacepinas que son fármacos que aumentan la actividad de ciertos neurotransmisores inhibidores, reduciendo así el funcionamiento de ciertas áreas del cerebro. Producen somnolencia, descenso en la ansiedad y relajación de los músculos.
- Antiepilépticos. El más común es la carbamacepina. El cerebro y los nervios están formados por una gran cantidad de células nerviosas, que se comunican entre sí a través de impulsos eléctricos. La carbamazepina evita el cúmulo excesivo, rápido y repetitivo de impulsos eléctricos, manteniendo normal la actividad cerebral.
- Antineoplásicos. Son fármacos empleados para el tratamiento del cáncer, entre los que se encuentran el bisulfan, ciclofosfamidias, etc..

- Antilipemiantes. Se aplican fundamentalmente para bajar los niveles de colesterol en sangre en personas con arterioesclerosis. Los fármacos mas frecuentes son fibratos (derivados del ácido fibríco) y estatinas.
- Betabloqueantes. Bloquean los receptores beta que existen en el corazón, consiguiendo disminuir la necesidad de oxígeno del corazón, reducir el ritmo cardíaco, disminuir la fuerza de contracción del corazón, y reducir la contracción de los vasos sanguíneos. Están indicados para combatir la hipertensión arterial, angina de pecho, arritmias cardíacas, etc.. Los más utilizados son el atenolol, propanolol, metoprolol, etc..
- Antiulcerosos y antihistamínicos. Se emplean contra la acidez de estómago, úlceras y otras alteraciones estomacales. Son bloqueadores de receptores H1 y H2 de la histamina. Estos receptores se encuentran en unas células que recubren el estómago, cuando la histamina se une a ellos las células producen ácido. Estos fármacos reducen la unión de la histamina a estos receptores, por lo que la producción de ácido disminuye. (Ej. Ranitidina, famotidina)
- Antibióticos. Entre los antibióticos más importantes se encuentran las sulfonamidas, fluoroquinolonas, cloranfenicol, tilosina y trimetopina.
- Otras sustancias. Se pueden incluir aquí sustancias que alteran la mente sin una necesidad médica y que con frecuencia son objeto de abuso como por ejemplo el alcohol, marihuana, cocaína, barbitúricos, metadona, heroína y otros narcóticos, anfetaminas y LSD.

### 3.2. PPCP's en el medio ambiente. Orígenes de los PPCP's

En las últimas décadas, el impacto de la polución química se ha focalizado casi exclusivamente en los contaminantes convencionales y “prioritarios”, especialmente en

aquellos pesticidas altamente tóxicos/carcinogénicos y en intermedios y productos industriales persistentes en el medio ambiente.

Un grupo muy amplio de productos químicos, que comparativamente reciben menos atención como potenciales contaminantes del medio ambiente, es el que incluye a los productos farmacéuticos y los componentes activos de los productos de cuidado personal, (C.G. Daughton and T.A. Ternes, 1999). Estos productos se utilizan en grandes cantidades en todo el mundo, muchos de ellos incluso en cantidades similares a los productos agroquímicos. Buena parte de los mismos se descargan al medio de forma continua a través de los sistemas de aguas residuales domésticas e industriales.

Los medicamentos, una vez administrados, están sujetos en primer lugar al metabolismo del paciente y se pueden excretar bajo forma inalterada o bajo la forma de metabolitos que en el ambiente (aguas, suelos,...) pueden sufrir transformaciones posteriores. Sin embargo, muchos de estos compuestos sobreviven a la biodegradación y se descargan en las aguas receptoras. Muchos de estos PPCP's y sus metabolitos presentan persistencia en las aguas superficiales de la misma forma que los contaminantes orgánicos clorados. Además, debido a la continua inclusión en el medio acuático, aquellos PPCPs que poseen una baja persistencia pueden tener el mismo potencial de exposición que los verdaderamente persistentes, ya que su velocidad de transformación/eliminación puede ser compensada por la velocidad de repuesto del contaminante.

Actualmente aún se desconoce el mecanismo de acción farmacológica de muchos fármacos, se desconocen las posibles acciones bioquímicas en la biota acuática y terrestre, si bien se sabe que son capaces de sutiles pero importantes efectos a concentraciones muy bajas. Estudios recientes demuestran que exposiciones de peces a concentraciones de 0.1-10 ng/L de estriol, 17- $\beta$ -etinilestradiol y 17 $\alpha$ -etinilestradiol (estrógenos sintéticos y naturales excretados por humanos) pueden provocar la feminización en algunas especies de peces (Heberer, 2002).

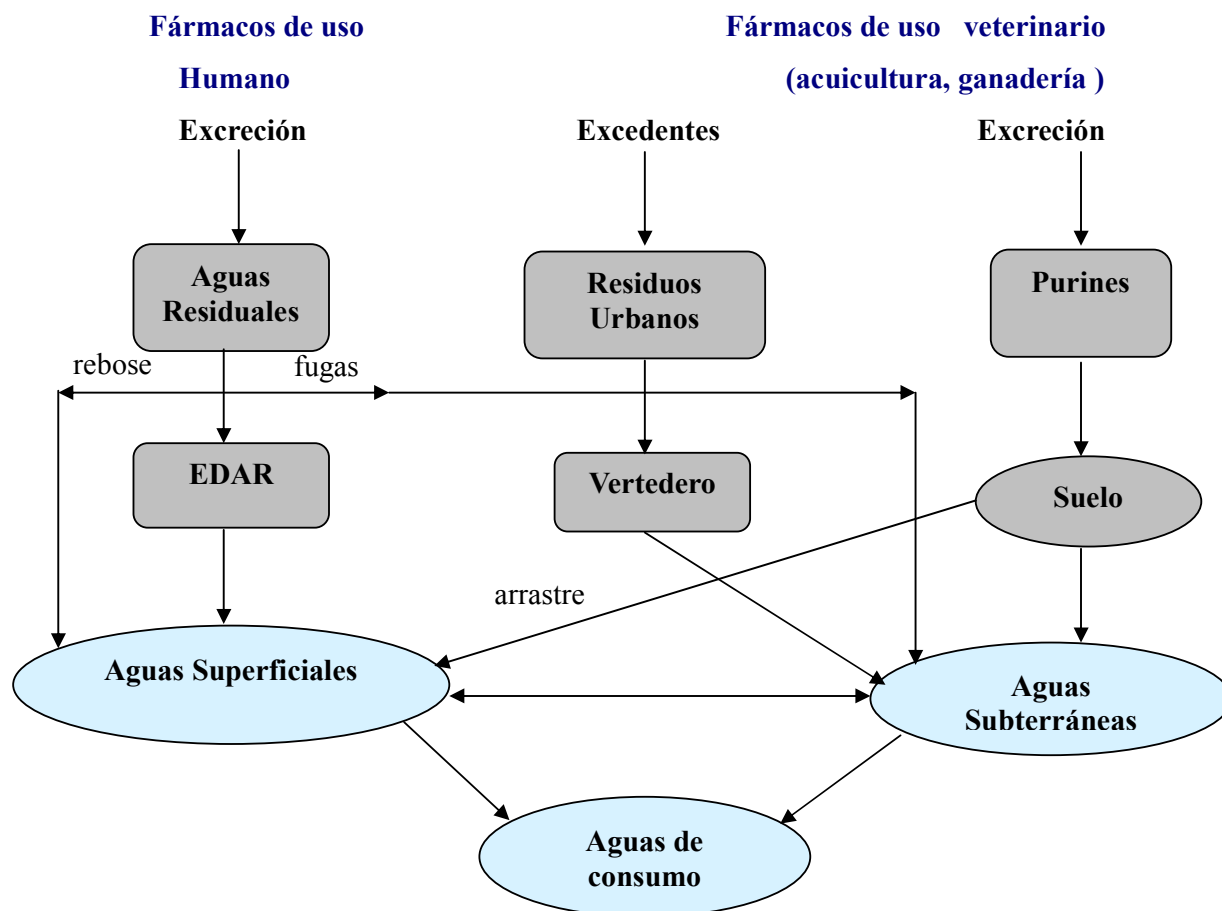


Una preocupación mayor es la manifestación a largo plazo de efectos quizás imperceptibles que se pueden desencadenar tras un periodo de acumulación llevando tal vez a grandes cambios en el medio, que inicialmente pueden ser atribuidos a cambios naturales, de adaptación o de sucesión ecológica, pasando desapercibidos.

Aunque la concentración de fármacos en el medio acuático puede ser muy baja (definiéndose a menudo como microcontaminantes) la presencia de estas sustancias con una potente acción biológica puede llevar a efectos significativos a través de exposiciones aditivas. También es importante destacar que los fármacos, a diferencia de los pesticidas, no han sido sujetos al mismo *screening* respecto al estudio de sus posibles efectos adversos sobre el ambiente. Durante décadas se han vertido indiscriminadamente, principalmente a través de las aguas residuales. Los efectos de los PPCPs en el medio, especialmente para los organismos acuáticos, difiere principalmente de los pesticidas y de otros productos químicos industriales en un aspecto relevante: las exposiciones pueden ser de naturaleza más crónica, porque los PPCPs son introducidos continuamente en el medio, dondequiera que viva o visite la especie humana, mientras que los flujos de los pesticidas son más esporádicos y tienen una heterogeneidad espacial mayor, por ello es sorprendente que no se haya tenido en cuenta hasta el momento el potencial contaminante de los PPCPs (Kummerer, 2004).

La incorporación de fármacos en el medio ambiente es función en parte de la cantidad producida, la frecuencia y cantidad de su dosificación, el tipo de patrón de excreción del compuesto original y de la naturaleza y peligrosidad de sus metabolitos, la afinidad del fármaco a ser absorbido por sólidos y la capacidad de transformación metabólica de los microorganismos del medio o bien de los utilizados en el tratamiento de aguas residuales. Las estaciones depuradoras reciben influentes procedentes de usos domésticos, municipales, e industriales (incluyendo las industrias farmacéuticas). Los efluentes ya procesados con tratamientos primarios y secundarios son descargados a las aguas superficiales y los residuos sólidos (lodos) a terraplenes, granjas u otros puntos de destino, que permiten la introducción de los PPCPs en las aguas subterráneas. Por otra

parte, no puede excluirse que los PPCPs presentes en los lodos aplicados a campos de cultivo puedan ser absorbidos por las plantas.



**Figura 3.1.** Introducción de fármacos en los sistemas acuáticos [Adaptación de Kummerer, 2004]

La mayoría de PPCPs introducidos en el ambiente van a parar a los sistemas acuáticos (Figura 3.1), mientras que el medio terrestre recibe sólo una entrada secundaria. Aunque la fuente principal para la exposición terrestre proviene probablemente de la disposición de biosólidos procedentes de estaciones depuradoras. Otras posibles fuentes para los fármacos de uso veterinario son las resultantes de las excreciones sólidas de animales tratados y su directa deposición al suelo.

El rendimiento en la eliminación de los PPCPs en las estaciones depuradoras es poco conocido y tan solo a partir de 1980 se han empezado a publicar algunos estudios sobre la presencia de fármacos y sus derivados en el ambiente (Kummerer, 2004). La mayoría de estas investigaciones se centran en la determinación de los niveles de concentración de compuestos específicos en distintos medios acuáticos. Se han constatado concentraciones detectables de fármacos o de sus derivados en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales y en aguas naturales.

Se considera que Garrison (Garrison, 1976) publicaron la primera investigación sobre la presencia de un fármaco en el medio ambiente (en un efluente de una planta depuradora) hace más de treinta años, se trataba del ácido clofíbrico, el metabolito activo procedente de los reguladores de lípidos clofibrato, etofibrato y teofibrato, en concentraciones de 0.8-2.0 µg/L en el efluente así como también en lodos activados.

Por otra parte, Hignite y Azarnoff (Hignite C, Azarnoff DL, 1977) estudiaron la presencia de ácido salicílico y ácido clofíbrico en el influente y el efluente de la planta depuradora municipal de Kansas city, Missouri. El ácido clofíbrico se constató como un contaminante habitual en el efluente de esta planta en un caudal másico medio de 2,1 kg./día; después de un periodo de 10 meses la carga permaneció en el estrecho rango de 0,76-2,92 kg./día. De forma similar, el ácido salicílico, un metabolito hidrolítico de la Aspirina® (ácido acetilsalicílico), presentó un valor de 8,6 kg./día de media, manteniéndose en un rango más amplio, de 0,55 a 28,7 kg./día. Stan y Heberer (Stan H.J, Heberer T., 1997) pusieron en evidencia que las concentraciones de ácido clofíbrico en el influente sólo eran un 20% mayores que las del efluente, constatando gran resistencia del fármaco a la eliminación en la depuradora. Por el contrario, para el ácido salicílico, la concentración en el influente era de un orden de magnitud mayor que en el efluente, siendo el rendimiento en la eliminación mayor en este caso.

Buser (Buser, H.R, 1998) detectó ácido clofíbrico como contaminante traza en ríos y lagos suizos así como en mar abierto (Mar del Norte).

Ternes (Ternes, T.A., 1998) estudió la eliminación de 14 fármacos pertenecientes a 5 categorías farmacológicas en plantas de tratamiento de aguas residuales alemanas. El rendimiento en la depuración varió desde un 7% (carbamazepina, un antiepiléptico) a un 96 % (propanolol, un beta-bloqueador). La mayoría de rendimientos se situaron en un 60%. En el efluente no se pudieron detectar ni fenofibrato y acetaminofeno ni ácido salicílico, ácido o-hidroxihipúrico y ácido gentístico (metabolitos del ácido acetilsalicílico). El ácido salicílico se encontró en el influente en concentraciones mayores a 54 µg/L.

Es importante tener presente que la diferencia entre contenidos de influente y efluente no tienen porque corresponderse necesariamente con una depuración. Aparte de una degradación, la tasa de fármaco en el agua puede hallarse rebajada por:

- adsorción física por sólidos (y la consiguiente separación del efluente por lodos )
- conjugados que pueden ser hidrolizados a posteriori al compuesto original (p.ej conjugados de los ácidos clofibrico y fenofibrico)

Así, Ternes encontró que los rendimientos de depuración bajaban en gran medida debido a estos efectos. La concentración mayor en un efluente de planta de tratamiento de aguas residuales fue de 4,6 µg/L para el bezafibrato y en agua superficial de 3,1 µg/L para el mismo compuesto.

Debido a sus estructuras polares, algunos de los PPCPs persistentes no se adsorben en el subsuelo (Heberer ,T, 2000). En condiciones de recarga, pueden alcanzar los acuíferos desde las aguas contaminadas superficiales, de esta forma, existe un riesgo potencial de contaminación del agua potable cuando se utilizan aguas subterráneas en la producción de la misma. Heberer (Heberer, T, 2002) detectó ácido clofibrico, diclofenac, ibuprofeno, propifenazona, primidona y carbamacepina en concentraciones mayores al µg/L en muestras de influentes y efluentes de plantas depuradoras municipales de Berlín. En condiciones de recarga encontró varios fármacos en concentraciones mayores

a 7,3 µg/L en muestras procedentes de acuíferos situados cerca de cursos de agua contaminados. El número de fármacos detectados en aguas de Berlín ascendía a más de 35 compuestos en el año 2000.

De esta forma, estos compuestos conforman un ciclo, constituido por: administración, excreción, plantas municipales depuradoras, aguas superficiales, recarga en aguas subterráneas y de vuelta a los humanos a través del agua potable. Giger (Giger, W, 1999) recoge en un estudio los contaminantes químicos emergentes en el agua potable haciendo especial hincapié en los fármacos.

### **3.3. Características de los PPCP's.**

Un aspecto importante de los PPCP's desde el punto de vista medioambiental es que presentan una serie de características que les hace diferentes a los contaminantes químicos industriales convencionales. Las más significativas son:

- Las sustancias farmacológicamente activas incluyen compuestos formados por moléculas grandes y químicamente complejas, pero muy diferentes en peso molecular, estructura, funcionalidad, forma, etc..
- Son moléculas polares y tienen más de un grupo ionizable. El grado de ionización y sus propiedades dependen del pH de la solución.
- La persistencia en el medio ambiente es mayor de 1 año para fármacos como la eritromicina, ciclofosfamida, naproxeno, sulfametoxazol, etc. y de varios años para otros como el ácido clofíbrico, por lo que pueden acumularse alcanzando niveles biológicamente activos.
- Llegan al medio ambiente a través de su excreción y metabolización por el hombre. El medicamento administrado puede ser excretado sin ningún cambio,

en forma de conjugados de glucurónidos o sulfatos, como un metabolito principal, o como una mezcla de muchos metabolitos. En general, en el organismo los fármacos son metabolizados por diversos mecanismos (oxidación, reducción, hidrólisis, conjugaciones, etc.), y luego excretados en forma de derivados más polares y solubles en agua, que presentan una actividad farmacológica reducida respecto al compuesto original.

Así por ejemplo, la carbamacepina es metabolizada en el cuerpo humano y sólo se excreta un 2-3% de la dosis administrada en su forma original. El analgésico diclofenac, de la dosis administrada, se excreta 1% como tal y 60% en forma de glucurónidos. El bezafibrato es un antilipemiente que se excreta de la dosis administrada un 50% en forma de glucurónidos y un 20% en su forma original.

Los fármacos están diseñados para ser muy activos e interaccionar con receptores específicos en el hombre y animales, o bien para resultar tóxicos para organismos infecciosos como las bacterias, hongos, parásitos, etc.. (Kummerer, 2004). Aunque hasta la fecha hay pocos estudios sobre los efectos directos de la presencia de estas sustancias en el medio ambiente, se han detectado:

- Ciertos problemas en algunas especies de peces que pueden ser debidos a la presencia en las aguas superficiales de medicamentos empleados como agentes antidepresivos.
- Acumulación de componentes activos de medicamentos antidepresivos en el cerebro, el hígado y los músculos de tres tipos de peces diferentes que vivían en ríos a los que vertían efluentes de depuradoras.

- Alteraciones en el comportamiento y fisiología de los insectos, inhibición o estimulación del crecimiento en plantas acuáticas y algas, y desarrollo de bacterias resistentes, etc..

Por otro lado, y aunque a corto plazo parece que no se pueden detectar efectos graves sobre la salud o sobre el medio ambiente, sí resultan probables:

- Efectos potencialmente acumulativos de los fármacos a medio o largo plazo pudiendo ocasionar cambios en el medio ambiente o daños en el hombre.
- Proliferación de microorganismos resistentes a los antibióticos.
- Combinación de diferentes metabolitos y compuestos biológicamente activos formando una especie de cóctel farmacológico, capaz de potenciar los efectos negativos en el hombre y medio ambiente.

#### **4. PRESENCIA DE PPCP's EN LAS AGUAS Y SU ELIMINACIÓN EN LOS PROCESOS DE DEPURACIÓN**

El principal objetivo de este apartado es el estudio bibliográfico de las tecnologías de tratamiento referentes a PPCP's presentes en aguas residuales. Se estudiará la eficacia de las tecnologías actualmente aplicadas, tanto en EDAR's con tratamientos convencionales como con tecnologías alternativas de tratamientos avanzados.

##### **4.1. Plantas depuradoras y tratamientos convencionales**

Una estación depuradora de aguas residuales es una instalación destinada a la reducción de la contaminación que contienen las aguas residuales antes de ser vertidas al medio receptor. Esta reducción se realizará en mayor o menor grado en función de los procesos de depuración implantados.

Dependiendo de la procedencia de las aguas residuales las EDARs pueden clasificarse en:

- EDAR de aguas domésticas. Donde las aguas residuales llevan un gran contenido de materia orgánica biodegradable y proceden de los núcleos urbanos.
- EDAR de aguas industriales. Donde las aguas de entrada son de naturaleza muy diversa ya que dependerán de la actividad industrial de la que procedan.

Y, según el tipo de tratamiento, las EDAR's pueden ser:

- Fisicoquímicas: la depuración se produce mediante el tratamiento en el cual se añaden agentes químicos para favorecer la decantación de los sólidos en suspensión presentes en el agua residual.

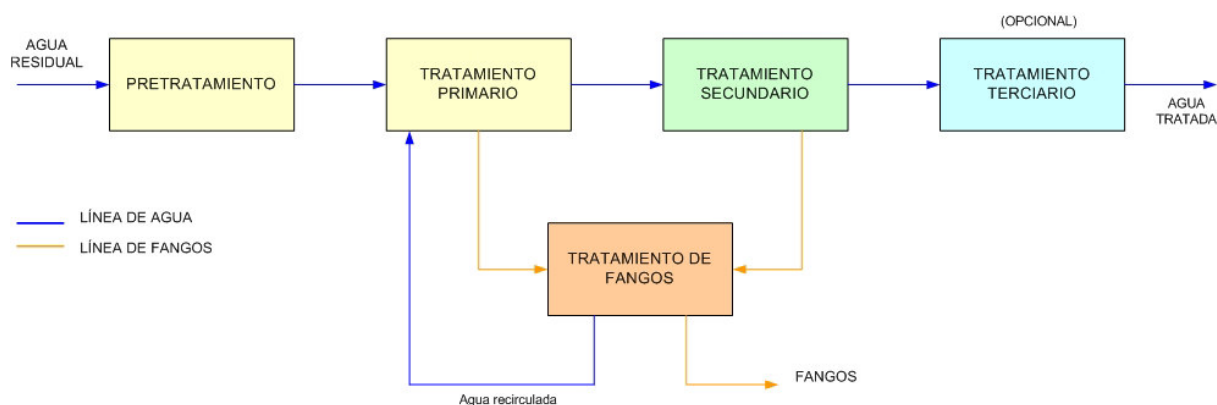


- Biológicas: la depuración tiene lugar mediante procesos biológicos. Estos procesos se realizan con la intervención de los microorganismos que actúan sobre la materia orgánica e inorgánica, en suspensión, disuelta y coloidal, presente en el agua residual transformándola en sólidos sedimentables más fáciles de separar.

Para conseguir una depuración más óptima, lo más común es combinar estos dos tipos de depuración.

Las depuradoras tienen dos líneas de funcionamiento: la línea de aguas y la línea de fangos. La primera corresponde a la parte del proceso de depuración que trata únicamente las aguas residuales. La segunda corresponde a la parte del proceso de depuración que trata los fangos generados como consecuencia del proceso de depuración de la línea de agua.

En la Figura 4.1 se muestra el diagrama de flujo de una estación depuradora de agua residual a nivel global, destacando la línea de aguas y la línea de fangos.



**Figura 4.1.**Diagrama de flujo general de una EDAR [Msc. thesis, M.Alcarria Escribano]

El funcionamiento de una depuradora típica se describe a continuación:

○ **Línea de Aguas:**

1. El agua llega a la estación depuradora a través de un sistema de colectores. El tratamiento se inicia en el pozo de gruesos donde se extraen, por medios mecánicos, los elementos de más peso y tamaño.
2. Unas rejillas de cribado (desbaste) retienen la suciedad sólida más gruesa: se trata del cribado de gruesos.
3. El agua es impulsada a una cota que le permitirá circular por los diferentes elementos de la planta.
4. El pretratamiento continúa en las rejillas de finos donde se separan las partículas pequeñas. Este proceso se acaba con el desarenador-desengrasador donde, a través de procesos mecánicos, se hacen hundir las arenas y flotar las grasas.
5. Se separan por medios físicos los sólidos suspendidos en el decantador primario, en cuyo fondo se pretende que se depositen los fangos primarios. En casos de fuertes contaminaciones industriales, se añaden coagulantes químicos y se produce la floculación, lo que favorece la decantabilidad de la materia en suspensión.
6. Se elimina la carga contaminante restante por medios biológicos ya que determinadas bacterias se alimentan de la materia orgánica, tanto la que está disuelta como la que está en suspensión. Para eso se necesita un reactor biológico y una aportación de oxígeno.
7. Desde el edificio de soplantes se aporta el aire al reactor biológico que las bacterias necesitan para poder asimilar la materia orgánica.
8. Por su peso, la biomasa formada en el reactor se deposita en el fondo del decantador secundario y así se separa del agua (fangos secundarios). El agua tratada si ya presenta la calidad adecuada para su vertido, se vierte o se reutiliza o sino se le somete a un tratamiento terciario.

○ **Línea de Fangos:**

9. Los fangos decantados en el tratamiento primario se incorporan a la línea de fangos a través del bombeo de fangos primarios.
10. El bombeo de fangos secundarios está en la cabecera de la línea de fangos.
11. El fango procedente de los decantadores es prácticamente líquido. El primer paso de su tratamiento es el espesamiento, para reducir su volumen. Generalmente, para el espesamiento de los fangos primarios se utiliza un nuevo decantador.
12. El resto de fangos procedentes del tratamiento biológico van a parar a un espesador de fangos secundarios por flotación, aumentando así la concentración del fango.
13. Una vez el fango está espeso, pasa a un digestor anaerobio donde se reduce la materia orgánica presente.
14. La digestión anaerobia vienen acompañada por una liberación de gas metano que, en el caso de plantas grandes puede aprovecharse como fuente de energía. Este gas se acumula en el gasómetro.
15. Si hay exceso de gas, al no poder liberarlo a la atmósfera, se dispone de una antorcha que permitirá quemarlo, produciendo CO<sub>2</sub>, que aunque afecta al efecto invernadero lo hace en una proporción mucho menor que el CH<sub>4</sub>.
16. El fango digerido pasa al depósito de almacenamiento de fangos, donde se acumula para alimentar el proceso de deshidratación.
17. En el edificio de deshidratación de fangos, se elimina la máxima parte de agua posible, para hacer el fango menos voluminoso y más económico de transportar.
18. Una vez deshidratados, los fangos pasan a ser almacenados, desde donde son enviados a su destino definitivo: planta de compostaje, incineradora, vertedero, etc.

El tratamiento biológico es un aspecto importante en los procesos de tratamiento y reutilización de aguas residuales industriales y urbanas puesto que es el tratamiento

mediante el cual se consigue la eliminación de la materia orgánica presente en las aguas residuales.

Así, los procesos biológicos se pueden definir como sistemas tecnológicos diseñados para acumular microorganismos que oxidan los contaminantes orgánicos (demanda química de oxígeno) y minerales ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , ...) que son dadores de electrones y reducen  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  o  $\text{CO}_2$ , que son aceptores de electrones.

Las técnicas biológicas de tratamiento de aguas residuales son muy antiguas y se vienen desarrollando desde hace más de cien años. De todos los procesos que se han desarrollado para el tratamiento de las aguas residuales el sistema convencional de fangos activados ha sido el más extendido.

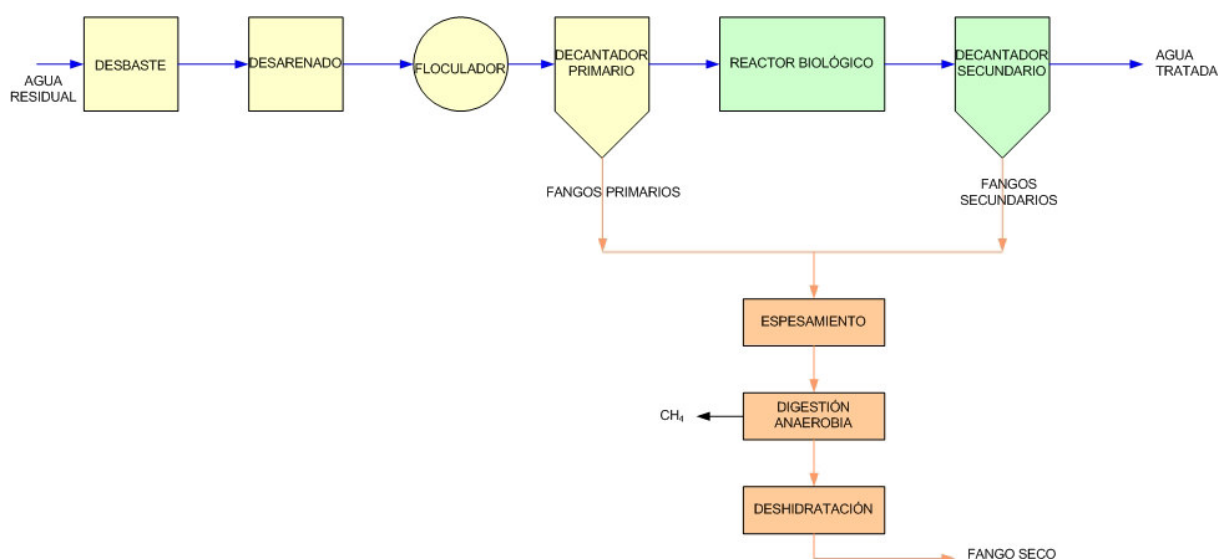
Los procesos y operaciones unitarias se combinan y complementan para dar lugar a diversos niveles de tratamiento de las aguas.

El grado de tratamiento requerido para un agua residual depende fundamentalmente de los límites de vertido para cada efluente. Una clasificación convencional de los procesos de tratamiento de aguas residuales, puede ser:

- **Pretratamiento de las aguas residuales:** El pretratamiento de las aguas residuales se define como el proceso de eliminación de los constituyentes de las aguas residuales cuya presencia pueda provocar problemas de mantenimiento y funcionamiento de los diferentes procesos, operaciones y sistemas auxiliares.
- **Tratamiento primario de las aguas residuales:** El tratamiento primario se emplea para la eliminación de los sólidos en suspensión y los materiales flotantes, impuesta por los límites, tanto de descarga al medio receptor como para poder llevar los efluentes a un tratamiento secundario.
- **Tratamiento secundario convencional:** El tratamiento secundario de las aguas residuales está principalmente encaminado a la eliminación de los sólidos en suspensión y de los compuestos orgánicos biodegradables.

- **Tratamiento terciario de las aguas residuales.** El tratamiento terciario de las aguas residuales (al que se conoce también como tratamiento avanzado) se define como una serie de procesos destinados a conseguir una calidad del efluente superior a la del tratamiento secundario convencional, mediante la eliminación de los contaminantes que éstos últimos no han podido eliminar.

En la Figura 4.2 podemos observar el diagrama de flujo indicando cada uno de los procesos que intervienen.



**Figura 4.2.** Diagrama de flujo de una EDAR [Bachelor thesis, M.Alcarria Escribano, UCP]

Para finalizar, cabe destacar que la selección de los procesos de tratamiento de aguas residuales o la serie de procesos de tratamiento dependen de un cierto número de factores, entre los que se incluyen:

- a) Características del agua residual: DBO, materia en suspensión, pH, productos tóxicos.
- b) Calidad del efluente de salida requerido

- c) Coste y disponibilidad de terrenos; por ejemplo, ciertos tratamientos biológicos (lagunaje, estanques de estabilización) son económicamente viables únicamente en el caso de que se disponga de terrenos de bajo coste.
- d) Consideración de las futuras ampliaciones o la previsión de límites de calidad de vertidos más estrictos, que necesiten el diseño de tratamientos más sofisticados en el futuro.
- e) Coste local del agua; por ejemplo ciertos tratamientos sofisticados (p.ej. ósmosis inversa) podrían justificarse en determinadas regiones en que el coste del agua es elevado y estarían fuera de lugar en regiones de bajo coste del agua.

#### **4.1.1. Degradación de PPCP's en plantas depuradoras y tratamientos convencionales**

- Dentro de las estaciones depuradoras de aguas residuales los PPCP's pueden o bien degradarse y mineralizarse rápidamente, o bien pueden permanecer invariables. Los compuestos hidrofílicos resistentes a la degradación pueden permanecer disueltos en la fase acuosa o pueden adsorberse a los fangos.  
En los tratamientos primarios algunos compuestos pueden ser eliminados por adsorción a partículas (ej. estradiol y agentes perfumantes), mientras que otros siguen permaneciendo en la fase acuosa (ej. ibuprofeno, naproxeno, sulfametoxazol, iopromida, etc.) (Carballa, 2004).  
En el tratamiento biológico se han obtenido eliminaciones para distintos fármacos entre 30-75% para el caso de antiinflamatorios y antibióticos. (Carballa, 2004).  
En estudios realizados por Drewers (2002) con analgésicos, antilipemiantes y anticonvulsivos han demostrado que para todos estos fármacos excepto para los antiepilépticos, las plantas depuradoras que funcionaban con elevadas edades del fango mostraban concentraciones inferiores de analgésicos y antilipemiantes en sus efluentes en comparación con las depuradoras que operaban con edades del fango bajas.

Estos datos concuerdan con otros obtenidos en diversas investigaciones:

- El bezafibrato (10-97%) y el ibuprofeno (12-86%) se eliminan parcialmente en las EDAR, con rendimientos claramente dependientes de la edad del fango (Strenn, 2004; Clara, 2004). Ensayos a escala de laboratorio empleando SBR han demostrado que con SRT superiores a 4 días se observa una reducción de más del 90% de ibuprofeno y bezafibrato (Strenn, 2004)
- Para el caso del diclofenac, la reducción era independiente de la edad del fango (Strenn, 2004)
- Para el caso de la carbamacepina diversos autores han constatado que la carbamacepina no se elimina de forma significativa a su paso por las depuradoras (Ternes, 1998; Heberer, 2002; Clara, 2004; Strenn, 2004)
- De los 4 analgésicos más comúnmente utilizados (paracetamol, ácido acetilsalicílico, ibuprofeno y diclofenac) los tres primeros son fácilmente degradados en las depuradoras y sólo el diclofenac tiene bajos rendimientos de eliminación (Heberer, 2002).

Parece ser que entre el grupo de los antibióticos, las penicilinas se hidrolizan fácilmente en el agua y las tetraciclinas precipitan fácilmente con cationes como el calcio acumulándose en los fangos (Daughton y Ternes, 1999).

La mayor parte de estas sustancias no son totalmente degradadas en las depuradoras de aguas residuales, por lo que son vertidas con los efluentes y acaban en las aguas superficiales y subterráneas (Halling-Sorensen, 1998).

En Alemania se han detectado valores de carbamacepina de hasta más de 1075 ng/l en aguas superficiales. (Heberer, 1998). En análisis realizados en el río Ebro los fármacos que se han detectado en mayor cantidad han sido los siguientes con los

valores medios indicados: ibuprofeno (60 ng/l), acetaminofen (42 ng/l), gemfibrozil (46 ng/l), carbamacepina (30 ng/l) y atenolol (72 ng/l). (Petrovic, M. 2005).

Datos de otras publicaciones quedan resumidas en la tabla 4.1.

Tipo de PPCP	Sustancia detectada	Concentración máxima (ng/l)
<b>Antibióticos</b>	Cloranfenicol	355
	Clortetraciclina	690
	Ciprofloxacina	30
	Lincomicina	730
	Norfloxacina	120
	Oxitetraciclina	340
	Roxitromicina	180
	Sulfadimetoxina	60
	Sulfametacina	220
	Sulfametizol	130
	Sulfametoxazol	1900
	Tetraciclina	110
	Trimetroprim	710
	Tilosin	280
<b>Antiácidos</b>	Cimetidina	580
	Ranitidina	10
<b>Analgésicos</b>	Codeína	1000
	Acido acetilsalicílico	340
	Carbamacepina	1100
	Diclofenac	1200
	Aminopirina	340
	Indometacina	200
	Ketoprofeno	120
	Naproxeno	390
	Fenazona	950
<b>Antinflamatorios y antipiréticos</b>	Ibuprofeno	3400
	Paracetamol	10000
<b>Beta-bloqueante</b>	Betaxolol	28
	Bisoprolol	2900
	Carazolol	110
	Metoprolol	2200
	Propanolol	590
<b>Antilipemiantes</b>	Timolol	10
	Bezafibrato	3100
	Clofibrato	40
<b>Estimulante</b>	Gemfibrozil	510
	Cafeína	6000

**Tabla 4.1.** Concentraciones de fármacos detectadas en aguas superficiales

(Adaptado de Daughton y Ternes, 1999; Boxal, 2004)



- Una investigación de la Universidad de Santiago de Compostela, en Galicia (Carballa *et. al.*, 2005), analizó el agua residual generada por una ciudad de alrededor 100.000 habitantes y evaluó la eficiencia de eliminación de 13 PPCPs correspondientes a grupos terapéuticos diferentes (almizcles, antibióticos, tranquilizantes, antiepilépticos, antibióticos y estrógenos). Sólo 8 de estos compuestos fueron cuantificados (galaxolide, tonalide, ibuprofen, naproxen, sulfamethoxazole, estrone, estradiol e iopromide), y el resto se encontraron por debajo de los límites de cuantificación (carbamazepine, diazepam, diclofenac, roxithromycin y ethinylestradiol).

Los ocho compuestos que fueron detectados en el agua residual primaria (galaxolide, tonalide, ibuprofen, naproxen, sulfamethoxazole, estrone, estradiol e iopromide) tenían un comportamiento diferente a lo largo de las unidades de tratamiento de la planta.

Durante el tratamiento primario, las propiedades lipofílicas de las fragancias y el estradiol facilitaron su retiro en de la separación de gruesos. Además, su buena adsorción en superficies sólidas permitió una eliminación importante en la fase primaria.

Durante el tratamiento secundario (lodos convencionales activados) todos los compuestos descubiertos parcialmente fueron eliminados, a excepción de iopromide, que permaneció en la fase acuosa. La mayor parte de estradiol fue oxidado en el tanque de aireación y esto explica el aumento de concentración de estrone en el efluente.

Compuestos ácidos, antibióticos y estrone no fueron afectados a lo largo del tratamiento primario. Sin embargo, las fragancias y el estradiol fueron eliminados considerablemente en las fases de sedimentación con una eficacia de entre el 20-50%. Todas las sustancias, a excepción del iopromide, fueron eliminadas parcialmente durante el tratamiento biológico, con la eficacia hasta 30 y el 75 %. Se observó una total eliminación entre el 70-90 % para las fragancias, el 40-70 % para los compuestos ácidos, alrededor del 67 % para el estradiol y el 57% para el antibiótico sulfamethoxazole.

La adsorción de compuestos en partículas sólidas juega un papel importante sobre la eliminación de estas sustancias, sobre todo fragancias, ya que las concentraciones más elevadas de las mismas han sido descubiertas en muestras no filtradas con un alto contenido de alimentos sólidos. Por este motivo en este estudio se propuso estudiar la adsorción requiriendo de nuevos estudios más complejos.

Según los resultados del estudio, podrían ponerse en práctica algunas modificaciones en las plantas de tratamiento existentes. En el tratamiento primario (coagulación-floculación y unidades de flotación) el empleo de algunos aditivos así como el ajuste apropiado de las condiciones de funcionamiento podría ser un instrumento para la eliminación de los PPCPS de la fase acuosa anterior al tratamiento biológico.

Durante el tratamiento biológico, la variación de parámetros operacionales, como el tiempo de retención de sólidos (SRT), o la combinación de condiciones anóxicas/aeróbicas podría mejorar la eficacia.

- En un segundo estudio también de M. Carballa, i publicado en 2005 (Carballa *et.al.*, 2005) se evaluaron los procesos fisicoquímicos, coagulación-flocculation y flotación, para la mejora de la eficiencia en la tasa de eliminación de PPCPs en aguas residuales. Se seleccionaron ocho compuestos, representantes de tres grupos importantes de PPCPS según sus propiedades fisicoquímicas: compuestos lipídicos (las fragancias sintéticas Galaxolide y Tonalide), compuestos neutros (el tranquilizante Diazepam y el antiepiléptico Carbamacepina) y compuestos ácidos (los antiinflamatorios Ibuprofeno, Naproxeno y Diclofenaco). Durante los ensayos de coagulación-floculación, los parámetros principales considerados fueron la selección de los aditivos, sus dosis y la temperatura de operación (12 o 25 °C). Los almizcles se eliminaron alrededor de un 50-70 % en ambas temperaturas independientemente de la dosis y el tipo de coagulante usado. Sin embargo, el resto de los compuestos, que son más hidrófilos, se afectaron en un grado menor (con reducciones máximas debajo del 25 %). Como excepción la Carbamacepina i

el Ibuprofeno no se eliminaron en ninguna de las condiciones evaluadas. En los ensayos de flotación, los parámetros que se estudiaron fueron el contenido inicial en grasas del agua residual y la temperatura. Como en los ensayos de coagulación-floculación los almizcles fueron los que se eliminados en mayor grado (el 35-60%), seguidos por el Diazepam (40-50%) y el Diclofenaco (20-45%) y, en un grado menor la carbamacepina (20-35%), el Ibuprofeno (10-25%) y Naproxeno (10-30%). Los mejores resultados obtenidos se dieron a la temperatura de 25°C aunque en algunos casos la misma operación a 12°C dio resultados similares. La eliminación de almizcles y compuestos neutros era más elevada en aquellas aguas residuales con un alto contenido en grasas (alrededor de 150mg/L).

- Los compuestos con altas propiedades de sorción (elevados valores del coeficiente de distribución sólido-agua,  $K_d$ ), como los almizcles (Galaxolide y Tonalide) y el Diclofenac, son eliminados considerablemente en el proceso de coagulación - floculación con una eficiencia del 70 % en un rango de temperaturas alrededor de 12-25 °C. Los compuestos lipofílicos como los almizcles, son absorbidos principalmente en las fracciones lipídicas del lodo, mientras que los compuestos ácidos como el Diclofenac son adsorbidos debido a interacciones electrostáticas. Los compuestos con escasas propiedades de sorción (bajos valores del coeficiente de distribución sólido-agua,  $K_d$ ) como el Diazepam, la Carbamacepina, el Ibuprofeno y el Naproxeno, se eliminaron en un grado menor, dando valores próximos al 25 % para el Diazepam y el Naproxeno o bien no se eliminaron bajo ninguna condición probada (Carbamacepina y Ibuprofeno). Aunque el coagulante PAX (Policlorur de Aluminio) da los mejores resultados para almizcles, la opción de cloruro férrico parece ser la más conveniente ya que la concentración de PAX requerida es bastante elevada.
- Estas sustancias fueron eliminadas con mayor eficiencia en los ensayos de flotación en aguas residuales con un contenido elevado en grasas: alrededor del 60% para almizcles, el 35 % para la Carbamacepina, el 50 % para el Diazepam y el 20-45 % para los antiinflamatorios). En el caso de almizcles, la

Carbamacepina y el Diazepam, se observó que el factor temperatura no era muy importante. Sin embargo, en el caso del Diclofenaco, el Naproxeno y el Ibuprofeno, los mejores resultados obtenidos fueron a 25 °C, independientemente del contenido de grasas del agua residual. Aunque los resultados obtenidos fueron bastante satisfactorios para todos los PPCPS estudiados, es posible que para algunos de ellos el retiro pudiera ser mejorado añadiendo alguna sustancia química.

#### 4.1.2. Tabla resumen del porcentaje de degradación de PPCP's en tratamientos convencionales

Degradación de PPCP's con tratamientos convencionales				
Autor	PPCP	% eliminación	Tratamiento	Observaciones
<b>Carballa, et.al. 2004</b>	Iboprufero, Naproxeno, Sulfametoxazol, Iopromida	muy baja	<b>Tratamiento Primario</b> (Adsorción a partículas)	Permanecen en la fase acuosa
<b>Drewers, 2002</b>	Analgésicos, antilipemiantes	elevada	<b>Tratamiento Biológico</b> Aumento de SRT*	...
<b>Strenn, 2004</b>	Bezafibrato	10-97%		...
	Iboprufero	12-86%		...
	Iboprufero y Bezafibrato	90%	<b>Tecnología SBR**</b> SRT>4días	...
	Diclofenac	muy baja	<b>Tratamiento Biológico</b> Aumento de SRT	La eliminación es independiente del SRT
<b>Strenn (2004), Ternes (1998), Heberer (2002), Clara (2004)</b>	Carbamacepina	≈0%	<b>EDAR</b>	No se elimina de forma significativa en su paso por las depuradoras
<b>Carballa, et.al., 2005</b>	Fragancias y Estradiol	20-50%	<b>Tratamiento Primario</b> (Adsorción a partículas)	La eliminación se da en la separación de gruesos por las propiedades lipofílicas de los mismos.
	Compuestos ácidos***, antibióticos y estrone	muy baja	<b>Tratamiento primario</b>	El Estradiol se oxida en gran parte en el tanque de aireación i esto explica el aumento de concentración de Estrone en el efluente.
	Iopromida	próxima al 0%	<b>Tratamiento Biológico</b>	Permanecen en la fase acuosa
	Fragancias	70-90%		...
	Compuestos ácidos	40-70%		...
	Estradiol	67%		...
	Sulfametoxazol	57%		...

<b>Carballa, et.al. 2005</b>	Fragancias	50-70%	<b>Coagulación-Floculación</b> a Tª de 12 y 25°C	La tasa de eliminación es independiente de la dosis y el tipo de coagulante
	Galaxolide, Tonalide, Diazepam, Naproxeno y Diclofenac	< 25%		La tasa de eliminación corresponde a todas las condiciones probadas
	Carbamacepina y Ibuprofeno	próxima al 0%		La tasa de eliminación corresponde a todas las condiciones probadas
	Almizcles	35-60%	<b>Flotación</b> Parámetros importantes: Tª y contenido inicial en grasas del agua residual	Los mejores resultados se dieron a la Tª de 25 °C y en aguas residuales con un elevado contenido inicial en grasas.
	Diazepam	40-50%		
	Diclofenac	20-45%		
<b>Carballa, et.al. 2005</b>	Carbamacepina	20-35%		
	Ibuprofeno	10-25%		
	Naproxeno	10-30%		

\*SRT, Tiempo de residencia del lodo

\*\*SBR, Tecnología Sequencing Batch Reactor

\*\*\*Compuestos ácidos, antiinflamatorios Ibuprofeno, Naproxeno y Diclofenac

**Tabla 4.2.** Resumen de la documentación bibliográfica consultada en la degradación de PPCP's con tratamientos convencionales (elaboración propia)

## **4.2. Alternativas en tratamientos avanzados**

### **4.2.1. Tecnología de Membranas:**

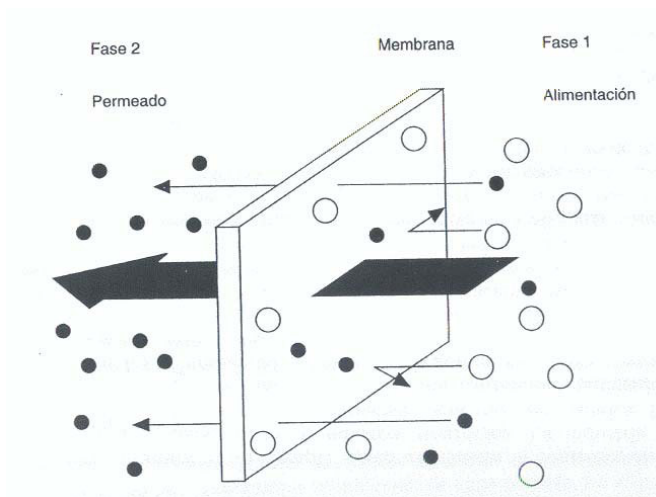
Los procesos de membrana son esencialmente un proceso de separación basado en propiedades moleculares. Una membrana es una lámina fina de material que actúa como un filtro muy específico que dejará pasar unas sustancias (usualmente agua u otro líquido portante), mientras que retiene otras, como sólidos suspendidos y otras materias. El flujo impulsor a través de la membrana se debe a la aplicación de una fuerza motriz, como puede ser la aplicación de baja o alta presión, el mantenimiento de un gradiente de concentración a ambos lados de la membrana o la introducción de un potencial eléctrico. De esta forma se rompe el equilibrio entre fases, el cual trata de compensar el flujo atravesando la membrana.

La habilidad de la membrana para diferenciar entre materiales determina su selectividad, factor que determina la efectividad de un proceso de filtración de membrana y se expresa mediante un parámetro llamado factor de retención o de separación (expresado en l/m<sup>2</sup>h). Otro factor importante puede ser la productividad, expresado en las mismas unidades.

Cuando se emplea el término procesos de filtración, se hace referencia a las operaciones de membrana de MF (microfiltración), UF (ultrafiltración), NF (nanofiltración) y OI (ósmosis inversa). Estas operaciones tienen en común la fuerza impulsora: el gradiente de presión entre paredes de la membrana, lo que hace posible el desplazamiento del fluido hacia la zona de menor presión.

Como ya se ha dicho, una *membrana* puede definirse como un film delgado que separa dos fases y actúa como barrera selectiva al transporte de materia, tal y como puede observarse en la Figura 4.3.

Estas membranas que permiten solamente el paso de algunas materias son conocidas como membranas semipermeables.



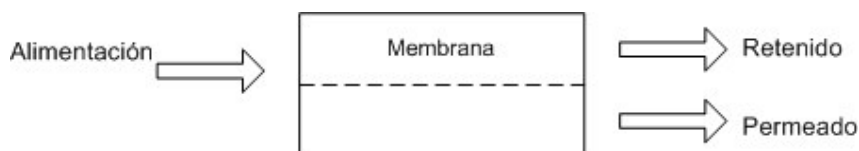
**Figura 4.3.** Definición de membrana [Aptel y Buckley, 1998, p.17]

Es importante puntualizar que una membrana no se define como un material “pasivo” sino como un material funcional ya que realiza una selección de los elementos contenidos en la alimentación.

El término *operación de membrana* es más adecuado que el término proceso de membrana.

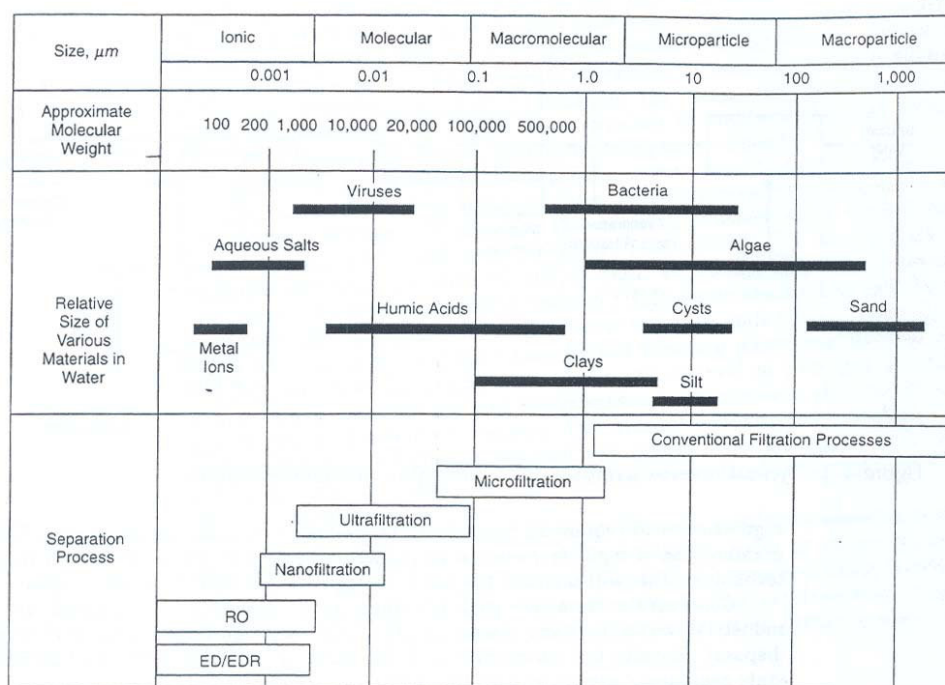
En general, se supone que un proceso consta de dos o más operaciones. Una operación de membrana puede definirse, entonces, como una operación donde una corriente de alimentación está dividida en dos: un permeado, conteniendo el material que ha pasado a través de la membrana y un retenido conteniendo las especies que no la atraviesan (Figura 4.4 ).





**Figura 4.4.** Principio de una operación de membrana [Bachelor thesis, M.Alcarria Escribano, UCP]

En la Figura 4.5. pueden observarse las diferentes operaciones de membrana mediante presión.



**Figura 4.5.** Tipos de operaciones de membrana mediante presión [Mujeriego i Martí, 2003]

Los procesos de separación por membrana pueden diferir unos de otros en el modo de operación y en las áreas de aplicación. La separación se lleva a cabo a través del medio filtrante sin dañar o modificar químicamente los componentes de la mezcla. Esta

característica tiene una gran importancia en la industria alimentaria y en la farmacéutica.

Además, los procesos de separación por membrana son, en general, técnicamente sencillos y más eficaces que las técnicas tradicionales de separación. Además, son igualmente adecuados para operaciones continuas a gran escala (por ejemplo, desalación de agua de mar) como para el tratamiento por lotes (batch) de pequeñas cantidades de producto (por ejemplo, el aislamiento y purificación de medicamentos).

Los términos “membranas” y “procesos de separación por membrana” abarcan una gran cantidad de estructuras y procedimientos diferentes. La elección de la técnica de separación por membrana más adecuada en cada caso depende de varios factores, como son la naturaleza de los componentes de la mezcla a separar, el volumen de solución a tratar, el grado de separación necesario y, particularmente en los procesos industriales a gran escala, el coste. En la mayoría de casos, suele ser más recomendable el empleo de un proceso de separación por membrana que el seguimiento de una técnica de separación convencional. Los procesos de separación por membrana pueden diferenciarse según las membranas utilizadas, el principio de filtración, su importancia industrial o económica, etc.

El principio de funcionamiento de los procesos de separación por membrana más importantes a nivel industrial podría ser un gradiente de presión hidrostático (este es el caso de la micro y la ultrafiltración, la ósmosis inversa, o la separación de gases), un gradiente de concentración (es el caso de la diálisis), o un gradiente de potencial eléctrico (electrodiálisis). Existen otros procesos de separación por membrana en los que la base de funcionamiento son la presión y las diferencias de concentración (por ejemplo, la destilación de membrana)

#### 4.2.1.1. Microfiltración / Ultrafiltración / Nanofiltración

Las **Membranas de Microfiltración (MF)** tienen tamaños de poro de  $0,1\ \mu\text{m}$  o mayores, y proporcionan una elevada eliminación de sólidos en suspensión incluyendo la mayoría de bacterias, así como la eliminación parcial de virus y macromoléculas. La presión de trabajo se mantiene baja y similar a la de las membranas de ultrafiltración.

La microfiltración permite la separación de partículas procedentes de soluciones que pueden ser líquidos o gases.

La microfiltración es un proceso muy importante dentro del campo de las operaciones de separación por membrana.

Las **Membranas de Ultrafiltración (UF)** tienen tamaños de poro que van desde  $0,1\ \mu\text{m}$  hasta menos de  $5\ \text{nm}$  ( $0,05\ \mu\text{m}$ ). Este tipo de membranas suelen permitir el rechazo de macromoléculas, todo tipo de microorganismos como virus y bacterias y otros tipos de partículas. La presión de trabajo se mantiene baja ( $50$  a  $500\ \text{KPa}$ ).

Las **Membranas de Nanofiltración (NF)** tienen poros de un tamaño inferior a  $0,01\ \mu\text{m}$ , lo que permite la eliminación de la mayoría de las especies, excepto de ciertos iones monovalentes y moléculas de bajo peso molecular. Este tipo de membranas raramente son utilizadas en biorreactores de membranas debido a su alta resistencia hidráulica [Fane y Chang, 2002], pero pueden ser de interés en muchos otros procesos, como la eliminación de iones polivalentes de calcio y magnesio del agua.

En la Figura 4.6. se muestra un pequeño resumen de los dos tipos de membranas empleadas en microfiltración y ultrafiltración.

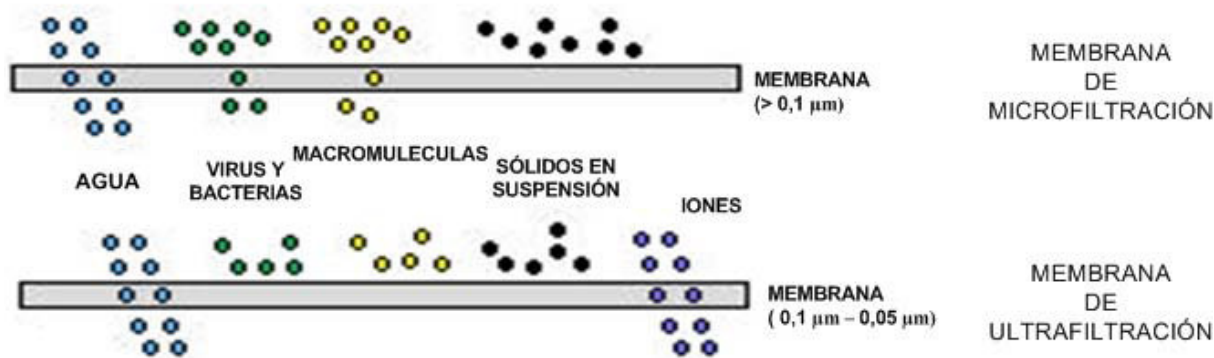


Figura 4.6. Membranas de MF y UF

#### 4.2.1.2. Biorreactores de membrana (MBRs)

Los biorreactores de membranas son una modificación de los procesos convencionales de tratamiento biológico donde tiene lugar el reemplazo de los depósitos de sedimentación secundaria por unidades de membranas. El proceso de membrana tiene la ventaja de permitir una mayor concentración de biomasa en el reactor y puede eliminar la necesidad de un proceso de desinfección separado o tratamiento terciario.

Los biorreactores de membranas se pueden definir como la combinación de dos procesos básicos –degradación biológica y separación por membrana- en un proceso único en el que los sólidos en suspensión y microorganismos responsables de la biodegradación son separados del agua tratada, mediante una unidad de filtración por membrana.

La totalidad de biomasa está confinada dentro del sistema, proporcionando un control perfecto del tiempo de permanencia de los microorganismos en el reactor (edad del fango) y la desinfección del efluente.

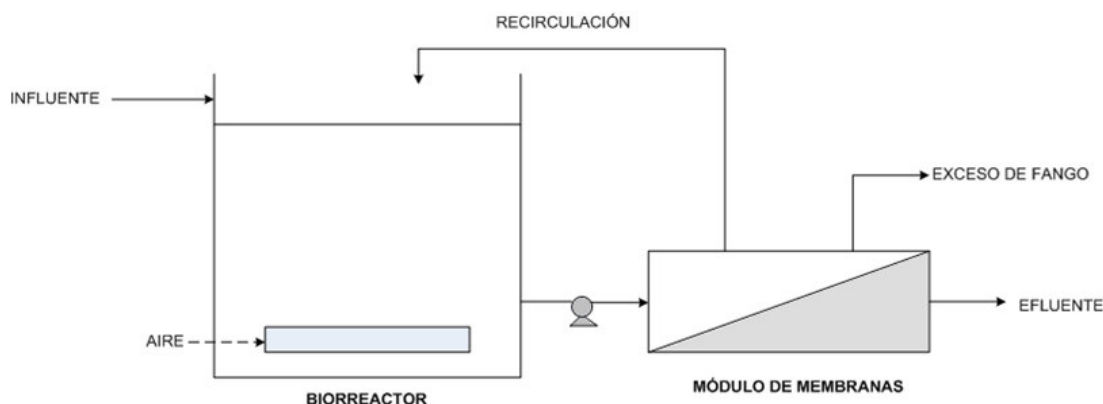
De acuerdo con esta definición, el proceso del biorreactor de membrana debe ser diferenciado de aquellos procesos de tratamiento en los que la membrana de filtración se instala a continuación de los procesos biológicos, tales como procesos de fangos activados o película fija, como una etapa más de depuración o tratamiento terciario.

En la operación general de los MBR's el influente (agua a tratar) entra en el biorreactor donde es puesto en contacto con la biomasa y donde se producen al igual que en el caso de los fangos activados, las reacciones biológicas que permiten la degradación de la materia orgánica.

Posteriormente, la mezcla es bombeada del biorreactor y luego, bajo presión, filtrada a través de la membrana. El agua filtrada es descargada del sistema mientras que la biomasa es devuelta al biorreactor. El exceso de fango se bombea y se descarga con el fin de mantener una edad del fango constante.

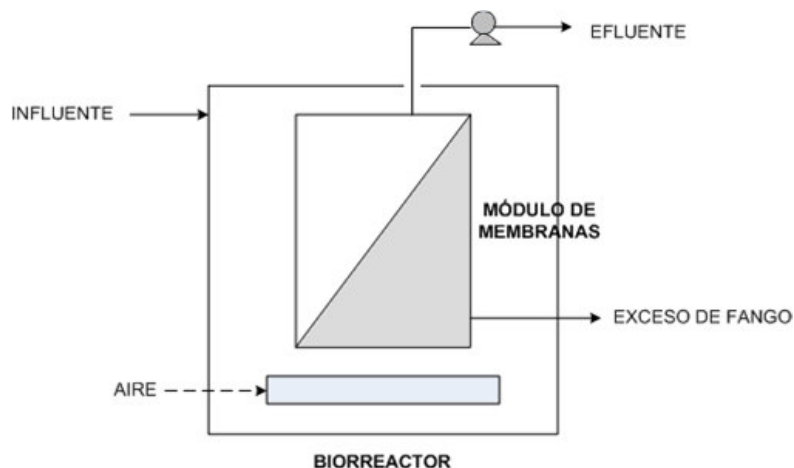
Las membranas se limpian periódicamente y generalmente mediante lavado a contracorriente o retrolavado y en algunas ocasiones mediante lavado químico o ambos. Las membranas pueden ser incorporadas en el diseño del tratamiento de aguas residuales mediante bioreactores como una etapa de separación sólido-líquido de dos maneras distintas: externamente o integradas dentro del reactor.

En la Figura 4.7. se muestra un BRM con membranas externas o con recirculación. Esta configuración implica que el licor mezcla es recirculado desde el bioreactor hasta la unidad de membrana que se dispone externamente a la unidad biológica.



**Figura 4.7.** MBR reciclado [Manem y Sanderson, 1998, p.759]

En cambio, los bioreactores con membranas integradas o sumergidas, la unidad de membrana que realiza la separación sólido-líquido está inmersa en el tanque biológico (Figura 4.8.).



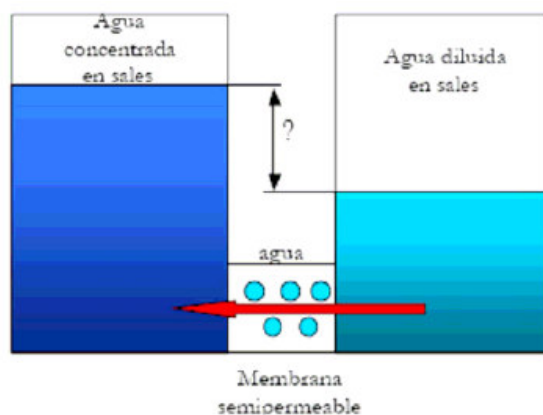
**Figura 4.8.** BRM integrado [Manem y Sanderson, 1998, p.759]

Además, en este caso, generalmente se coloca un difusor de aire justo debajo del módulo de membranas para suministrar el aire necesario para el proceso biológico, para homogeneizar el contenido del tanque y para la propia limpieza de la membrana. A continuación se muestra un esquema de este tipo de configuración.

Comparando con las tecnologías tradicionales de depuración de aguas residuales, la tecnología de BRM puede ser implementada en una superficie menor y produce un efluente depurado de mejor calidad.

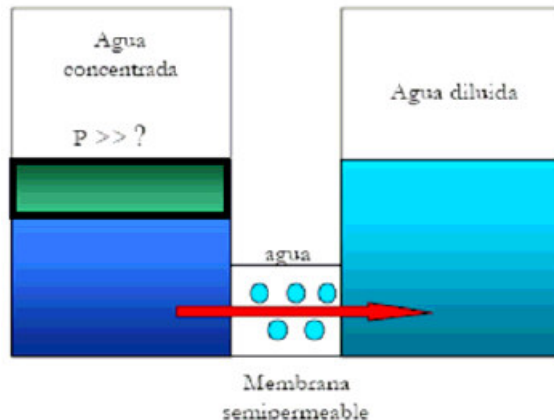
#### 4.2.1.3. Ósmosis inversa

La ósmosis es un proceso natural que ocurre en plantas y animales. De forma esquemática se puede decir que cuando dos soluciones con diferentes concentraciones se unen a través de una membrana semipermeable (es decir, permite el paso de agua pero no de sales), existe una circulación natural de la solución menos concentrada para igualar las concentraciones finales, con lo que la diferencia de altura obtenida (se suponen los recipientes de cada soluto al mismo nivel inicial) se traduce en una diferencia de presión, llamada osmótica (Figura 4.9.).



**Figura 4.9.** Proceso natural de ósmosis [Valero, Uche y Serra 2001].

Sin embargo aplicando una presión externa que sea mayor a la presión osmótica de una disolución respecto de otra, el proceso se puede invertir, haciendo circular agua de la disolución más concentrada y purificando la zona con menor concentración, obteniendo finalmente un agua de pureza admisible (Figura 4.10.).



**Figura 4.10.** Proceso de ósmosis inversa [Valero, Uche y Serra 2001].

Una membrana para realizar ósmosis inversa debe resistir presiones mucho mayores a la diferencia de presiones osmóticas de ambas soluciones.

En la ósmosis inversa, partículas, macromoléculas y componentes de bajo peso molecular (por ejemplo: sales y azúcares) se separan del solvente, que normalmente es agua. Las soluciones de alimentación del equipo de ósmosis inversa a menudo tienen

una presión osmótica significativa que deberá ser vencida por la presión hidrostática aplicada como fuerza motriz. El flujo transmembranal es función de la permeabilidad hidrodinámica y de la diferencia neta de presión, la cual se obtiene del resultado de la diferencia de presión hidrostática entre las soluciones de alimentación y filtrado, menos la diferencia de presiones osmóticas entre esas mismas soluciones. La presión osmótica de una solución que contenga solutos de bajo peso molecular puede ser bastante alta, aún cuando la concentración de solutos sea relativamente baja.

En resumen, en la tabla 4.3. podemos observar las características generales de los tipos de membrana utilizados en MF, UL, NF, MBR y OI:

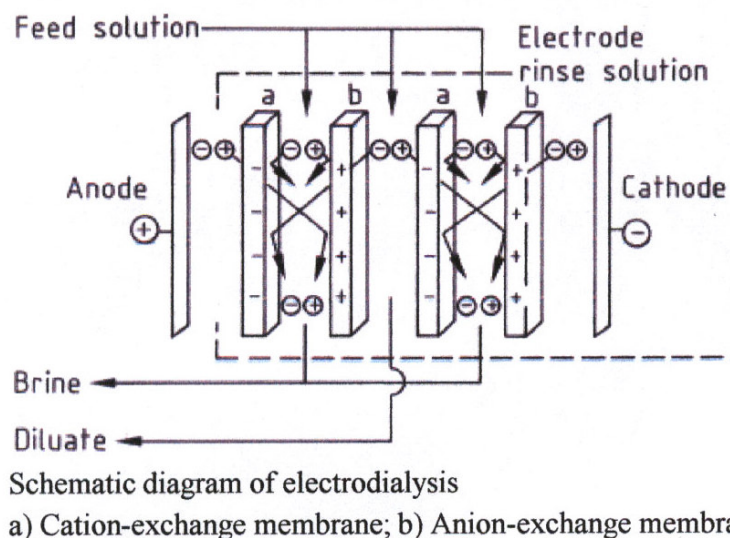
Características generales de los tipos de membrana utilizados en MF, UL, NF, MBR y OI				
	Osmosis inversa	Nanofiltración	Ultrafiltración	Microfiltración
<b>Membrana</b>	Asimétrica	Asimétrica	Asimétrica	Simétrica/ Asimétrica
<b>Grosor Película</b>	150 m 1 m	150 m 1 m	150-250 m 1 m	10-150 m
<b>Tamaño de poro</b>	<0.002 m	<0.002 m	0.2-0.02 m	4-0.02 m
<b>Rechazo</b>	Componentes de alto y bajo peso molecular. (sales, glucosa, aminoácidos)	Componentes de alto peso molecular (oligosacáridos glucosa, aminoácidos)	Macromoléculas, proteínas, polisacáridos, virus	Partículas, bacterias, barro
<b>Material habitual</b>	Polimérico	Polimérico	Cerámico, polimérico	Cerámico, polimérico
<b>Módulos de membrana</b>	Tubulares (espirales y planas)	Tubulares (espirales y planas)	Tubulares (espirales, fibra hueca y planas)	Tubulares (fibra hueca)
<b>Presión de operación</b>	15-150 bar	5-35 bar	1-10 bar	<2 bar

**Tabla 4.3.** Características generales de los tipos de membrana [Adaptado de Wagner, 2001].



#### 4.2.1.4. Electrodialísis.

El principio de funcionamiento de la electrodialísis se muestra en la Figura 4.11. Una celda electrolítica típica consiste en una serie de membranas de intercambio catión-anión dispuestas de forma alternada entre un ánodo y un cátodo para formar celdas individuales. Si una solución iónica, tal como una solución salina acuosa es bombeada a través de las celdas y se establece un potencial eléctrico entre los electrodos (ánodo y cátodo), los cationes cargados positivamente migran hacia el cátodo, mientras que los aniones cargados negativamente lo hacen hacia el ánodo. Los cationes pasan fácilmente a través de la membrana de intercambio iónico cargada positivamente, pero son retenidos por la membrana de intercambio iónico con carga negativa. De la misma manera, los aniones (cargados negativamente) pasan a través de la membrana de carga negativa y son retenidos en la membrana de carga positiva. El resultado final es un incremento de concentración iónica en compartimentos alternos, a la vez que otros compartimentos se agotan. La solución que se agota se suele denominar “diluido” y la solución concentrada “salmuera”.



**Figura 4.11.** Principio de funcionamiento de la electrodialísis [ULLMANN'S, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2002]

#### **4.2.1.5. Degradación de PPCP's en plantas depuradoras con tratamientos avanzados de membranas**

En diversas investigaciones y artículos publicados, se ha evaluado la eficacia de diferentes tecnologías de membrana para la eliminación de PPCP's:

- Shane A. Snyder (Shnyder, *et.al.* 2007)) publicó en 2007 un artículo dónde se constató la capacidad de eliminación de PPCP's con procesos de membrana y carbón activo. Referente a las tecnologías de membranas, aquellas que fueron evaluadas fueron la MF, UF, NF, OI, electrodiálisis, MBR's y combinaciones de membranas en serie. Se observó que las membranas eran una tecnología efectiva para la reducción de la concentración de diversos EDC y PPCP's. Se constató que el grado de eliminación estaba directamente relacionado con las características de las membranas y con algunas propiedades moleculares del mismo contaminante. A partir de diversos experimentos se demostró que las membranas de MF y UF, fueron poco efectivas para la eliminación de la mayoría de contaminantes orgánicos. Sin embargo, en el estudio se observó que la eliminación de esteroides con membranas de MF/UF, especialmente operando como MBR tuvieron una gran eficiencia. Por el contrario, las membranas de OI fueron capaces de eliminar la mayoría de contaminantes estudiados a niveles inferiores de los límites de estudio. Sin embargo, para eliminar las concentraciones traza, se demostró que es más acertado el uso de series de membranas combinadas.
- R. Reif, 2007, ha publicado un artículo sobre los PPCP's en la operación de tratamiento de aguas residuales con la tecnología MBR. Se estudió la dinámica de 12 microcontaminantes en el tratamiento de aguas residuales con MBR. Estas sustancias seleccionadas corresponden a grupos terapéuticos diferentes como antiepilépticos (carbamacepina), tranquilizantes (diazepam), analgésicos (ibuprofeno, naproxeno, diclofenac), antibióticos (roxithromycin, erythromycin,

sulfamethoxazole, trimethoprim) y tres fragancias de almizcle policíclicas (galaxolide, tonalide, celestolide). Teniendo en cuenta investigaciones anteriores, el MBR se utilizó con un tiempo de retención del lodo de 44-72 días, puesto que un valor alto de este parámetro es considerado como crucial para la eliminación de estos contaminantes. En estas condiciones, se observaron diferencias según las características de los PPCPs. Sustancias hidrófobas orgánicas, como las fragancias de almizcle, fueron parcialmente adsorbidas en el lodo. Esto explica el retiro parcial observado en el reactor, con una eficacia total alrededor del 50 %. Otras sustancias, como los antiinflamatorios ibuprofen y naproxen, fueron eliminados casi completamente (el 98 % y el 84 % de eliminación, respectivamente). Por otro lado, sustancias como la carbamacepina o diclofenac muestran un carácter recalcitrante y su eliminación del efluente fue muy limitada, por debajo del 9 %.

La membrana de ultrafiltración mostró una eficacia muy buena, aunque la TMP (Presión transmembrana) fuera aumentado cada vez más, debido al ensuciamiento de la membrana.

- Mira Petrovic (2003), estudió la presencia de de contaminantes orgánicos en aguas residuales. Su comportamiento durante el tratamiento de las mismas y la producción de agua potable es un punto clave en este estudio. Se observó que la eliminación de diferentes tipologías de contaminantes emergentes, como surfactantes, productos farmacéuticos y pesticidas polares en plantas de tratamiento de aguas residuales, no obtuvo una eficiencia buena y se concluyó que los efluentes de aguas residuales son una de las fuentes principales de estos compuestos. Este artículo repasa la metodología en el análisis de varios grupos de contaminantes emergentes en aguas residuales y evalúa la eliminación de contaminantes emergentes en plantas con un tratamiento convencional de lodos activados y con procesos de tratamiento avanzados, como procesos de membrana y oxidación avanzados.

En el caso de los PPCPs se obtuvieron los siguientes resultados con un tratamiento convencional:

- Daughton and Ternes (1999), estudiaron la presencia de más de 50 PPCPs individuales (metabolitos de más de 10 amplias clases de agentes terapéuticos o productos de cuidado personales en muestras ambientales) principalmente en efluentes de plantas de aguas residuales, superficie y aguas subterráneas y mucho menos con frecuencia en el agua potable. Las medicinas ácidas comprendieron el grupo principal de PPCPs descubierto en plantas de tratamiento de aguas residuales, y entre ellos, el bezafibrato, el naproxeno, y el ibuprofeno eran las especies más abundante (concentraciones hasta 4.6 microgramos/L en Plantas de tratamiento de aguas municipales en Alemania).
- C.Tixier (2003) encontró que la carbamacepina presentaba la carga diaria más elevada de las plantas de tratamiento de aguas residuales en el lago Greifensee (Suiza), seguido del diclofenaco y el naproxeno. Su tasa de eliminación después de un tratamiento de aguas residuales municipal en la mayoría de los casos fue bastante baja, comprendida entre el 35-90 %, y para algunos compuestos, como la carbamazepina, la tasa de eliminación fue sumamente baja ( 7 %). Por consiguiente, a través de efluentes de aguas residuales los PPCPs puede penetrar en aguas superficiales. Por ejemplo, el ácido clofíbrico, un metabolito de tres lípidos (clofibrato, etofibrato, y fenofibrato), ha sido identificado en ríos y aguas subterráneas así como en agua potable en concentraciones de hasta 165ng/L.

A partir de estos datos se evaluó la eficiencia de eliminación con tecnología de membrana y procesos avanzados de oxidación. En cuanto a los procesos de membrana se concluyó:

- La tecnología MBR es considerada como una de las más prometedoras en el tratamiento de aguas residuales a nivel microbiológico. Los MBR

puede ser clave en el reciclaje directo o indirecto de aguas residuales debido a dos de sus características:

- La baja carga del lodo en términos de DBO, de modo que se fuerzan a las bacterias a mineralizar compuestos orgánicos poco degradables, y
  - la vida larga del lodo que proporciona el tiempo necesario para que las bacterias puedan adaptarse al tratamiento de las sustancias más resistentes.
- T.Witgens (2002) propuso la utilización de MBR con una unidad de ultrafiltración externa seguida de adsorción por carbón granular activado (GAC), i observó una tasa de eliminación superior al 90 %. El uso de membranas de nanofiltration a escala de laboratorio supuso una retención de más del 70 % y este proceso fue considerado como una alternativa para el tratamiento final de efluentes de MBR.

#### 4.2.1.6. Tabla resumen del porcentaje de eliminación de PPCP's con tecnologías de membrana

Degradación de PPCPs con tratamientos avanzados de membranas				
Autor	PPCP	% eliminación	Tratamiento	Observaciones
Snyder, <i>et.al.</i> 2002	PPCP's	Poco efectivas	MF	...
		Poco efectivas	UF	...
		Gran efectividad (eliminación de la mayoría de contaminantes)	OI	...
		Menos efectivo que OI	Electrodialisis	...
		Muy efectivo operando con membranas de MF y UF	MBR's	...
		Muy efectivo para la eliminación de contaminantes en concentraciones traza	Combinaciones de membranas en serie	...
Witgens (2002)	PPCP's	Tasa de eliminación >90%	MBR + UF <sub>externa</sub> + GAC	...
		Retención >70%	**NF	...
Reif (2007)	Fragancias (sustancias hidrófobas orgánicas)	50%	***MBR's	Fueron adsorbidas en el lodo
	Ibopufeno	98%		...
	Naproxeno	84%		...
	Carbamacepina	<9%		Carácter recalcitrante
	Diclofenac			

\* Según Snyder el grado de eliminación depende de las características de la propia membrana y las propiedades moleculares del contaminante.

\*\* Fue considerado como una alternativa para el tratamiento final de efluentes con MBR

\*\*\* RST = 44-72 días (muy elevado, se considera el parámetro clave)

**Tabla 4.4.** Resumen de la documentación bibliográfica consultada en la degradación de PPCP's con tratamientos de membrana (elaboración propia)

#### **4.2.2. Tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's): Ozonización**

Los procesos avanzados de oxidación (Advanced oxidation processes, AOP) se definen como "aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio". Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales hidroxilos y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta y fotocátalisis. Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad, lo que sin embargo es una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales. Se trata de procesos que utilizan reactivos costosos tales como el agua oxigenada o el ozono, por lo que su utilización debe restringirse a situaciones en las que otros procesos más baratos, como los biológicos, no sean posibles; su máximo potencial se explota cuando se consiguen integrar con otros tratamientos a fin de conseguir la máxima economía de oxidante.

Las TAOs se basan en procesos físico-químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. Las PAOs se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluyendo la luz solar) o por otras formas de energía y tiene alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, como la fotocátalisis heterogénea, la radiólisis, y otras técnicas avanzadas, utilizan además reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, por ejemplo iones metálicos o compuestos halogenados (Glaze, 1989).

Las TAO's se clasifican en procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos, en la tabla 4.5 se muestra un listado de ellas:

Procesos fotoquímicos	Procesos no fotoquímicos
Oxidación en agua sub y supercrítica	Ozonación en medio alcalino ( $O_3/OH^-$ )
Procesos fotoquímicos	Ozonación con peróxido de hidrógeno ( $O_3/H_2O_2$ )
Fotólisis del agua al ultravioleta de vacío ( UVV )	Proceso Fenton y relacionados ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ )
UV/peróxido de hidrógeno	Oxidación electroquímica
UV/ozono	Radiólisis $\gamma$ y tratamiento con haces de electrones
Foto-Fenton y relacionadas	Plasma no térmico
Fotocatálisis heterogénea	Descarga electrohidráulica - ultrasonido

**Tabla 4.5.** Procesos fotoquímicos y no fotoquímicos de las TAO's

Las ventajas de estas nuevas tecnologías sobre los métodos convencionales son las siguientes (Metcalf-Eddy, 1998):

- No sólo cambian de fase el contaminante, como pasa en el arrastre por aire o en el tratamiento con carbón activo, sino que lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa del contaminante, en cambio las tecnologías convencionales que no utilizan especies fuertemente oxidantes no llegan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Normalmente no generan fangos, los cuales necesitan un proceso de tratamiento y/o disposición posterior.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (del orden de ppb).
- No se forman subproductos de reacción o se forman a baja concentración.



- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos consumen mucha menos energía que otros métodos (por ejemplo la incineración )
- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables entonces por métodos más económicos, como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales, como el cloro.

Los procesos involucrados en las TAOs están muy favorecidos termodinámicamente y tienen una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$  ).

Los caudales a tratar y las concentraciones de los contaminantes determinan a grandes rasgos las condiciones en las cuales las TAOs pueden resultar una variante interesante a los procesos de cloración tradicional o de tratamiento biológico. En general las TAOs son más adecuadas para tratar caudales pequeños y concentraciones no muy elevadas. Su gran utilidad está centrada en el procesamiento de aguas residuales resistentes a los tratamientos convencionales. En este sentido las TAOs son técnicas complementarias a las tradicionales (especialmente al tratamiento biológico (Nam, *et.al.*,2001)).

Básicamente la elección de la técnica de depuración se hace en base a su efectividad y coste. La efectividad de cada una de las técnicas depende de la naturaleza de los contaminantes a destruir y el coste está fuertemente determinado por el equipo necesario, la energía requerida y la posible necesidad de tratamientos posteriores para eliminar los compuestos utilizados en el proceso. De ahí el interés por minimizar el agregado de reactivos químicos (para simplificar el post-tratamiento).

Dentro de los reactivos químicos, las ventajas de utilizar  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidantes son claras, ya que son baratos, fáciles de utilizar y no generan sustancias que se tengan que

eliminar posteriormente. El ozono comparte la última ventaja, pero su manipulación no es tan sencilla. Las técnicas que operan en condiciones drásticas están fuertemente penalizadas por los costes de instalación (incluyendo el mantenimiento), por lo que su uso apunta a contaminantes muy especiales.

#### **4.2.2.1. Degradación de PPCP's en plantas depuradoras con tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's)**

- Dado que, como ya se ha comentado, la eficacia de las estaciones de depuración de aguas residuales que utilizan un sistema de tratamiento primario y secundario muestran tasas de eliminación bajas para diferentes productos farmacológicos, diferentes grupos de investigación de España dentro del proyecto TRAGUA financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología (Programa Consolider-Ingenio) están aplicando diferentes procesos de oxidación avanzada como un tratamiento de refino a las aguas de salida de diferentes EDAR localizadas en diferentes puntos de la geografía española.

Los procesos de oxidación avanzada se fundamentan en la generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) mediante diferentes sistemas de reacción. Estas especies poseen elevada reactividad, y son capaces de oxidar a la mayoría de moléculas orgánicas que pueden aparecer en las aguas residuales de origen industrial y doméstico (*EPA, 1998*). Los resultados aún siendo preliminares parecen indicar que para algunos fármacos son tratamientos muy selectivos. No obstante, la variedad y versatilidad de tecnologías de oxidación avanzada desarrolladas en la actualidad ( $\text{O}_3$ ;  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ;  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$ ;  $\text{O}_3/\text{UV}$ ;  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}/\text{UV}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ultrasónidos}/\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ ) abren grandes expectativas en la degradación de este tipo de compuestos.

- Mira Petrovic (2003) concluyó que, aunque el tratamiento biológico se haya adaptado como la mejor tecnología disponible, solamente efectúa el retiro

parcial de una amplia gama de contaminantes emergentes, sobre todo polares, que son descargados en el efluente final. Así, se hizo evidente que el uso de tecnologías más avanzadas podía ser crucial para unas exigencias superiores para reciclar el tratamiento de aguas residuales municipales e industriales, así como la producción de agua potable. Entre estos, los procesos avanzados de oxidación son con frecuencia considerados apropiados para la eliminación de concentraciones traza de contaminantes emergentes. En este estudio se evaluó la eficiencia de eliminación de los procesos avanzados de oxidación:

- Hay estudios de TAO's, donde se usa una combinación de ozono con otros agentes de oxidación (radiación UV, peróxido de hidrógeno,  $\text{TiO}_2$ ) para mejorar la degradación de productos farmacéuticos polares y su metabolitos. T.A.Ternes (1976) estudió los tratamientos de ozonización y desinfección por UV de efluentes de plantas depuradoras municipales que contenían antibióticos, betabloqueantes, reguladores lipídicos y fragancias de almizcle. Cuando la cantidad de ozono se encontraba alrededor de 10-15mg/l (el tiempo de contacto, 18 min) no se detectó ningún producto farmacéutico.
- En otro estudio (R. Andreozzi, 2002), se demostró que la ozonización podía ser un tratamiento conveniente para la disminución de la carbamacepina. Sin embargo, aunque la eliminación primaria fuera eficiente, se observó una tasa baja de mineralización. Sin embargo, la eficacia de degradación de un AOP es limitada por el radical oxidante. Así, para una degradación suficiente del PPCPs (> el 90 %) en aguas residuales, la concentración de ozono tiene que ser igual al valor disuelto de carbono orgánico para sostener la viabilidad del proceso para el tratamiento de aguas residuales.

#### 4.2.2.2. Tabla resumen del porcentaje de eliminación de PPCP's con tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's)

Degradación de PPCP's con tecnologías avanzadas de oxidación (TAO's)				
Autor	PPCP	% de eliminación	Tratamiento	Observaciones
<b>Ternes (1976)</b>	Antibióticos	100%	Ozonización y desinfección por UV	Estudio donde se evalúa la combinación de ozono con otros agentes de oxidación (radiación UV) para mejorar la degradación de PPCPs. <b>Condiciones de Operación:</b> 10-15 mg/L O <sub>3</sub> y tiempo de contacto de 18 min
	Betabloqueantes			
	Reguladores lipídicos			
	Fragancias			
<b>Andreozzi (2002)</b>	Carbamacepina	alto	Ozonización	[O <sub>3</sub> ] = [Carbono orgánico]
	La mayoría de PPCPs	>90%		

**Tabla 4.6.** Resumen de la documentación bibliográfica consultada en la degradación de PPCP's con tecnologías avanzadas de oxidación (Elaboración propia).

#### 4.2.3. Adsorción

El proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. El fenómeno de adsorción es distinto del de absorción, proceso en el cual la sustancia transferida de una fase a otra (por ejemplo líquida), penetra en la segunda fase para formar una “disolución”. El término general de “sorción”, engloba ambos procesos.

La adsorción física está causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Estos adsorbentes están caracterizados

principalmente por las propiedades de la superficie, como su área superficial y polaridad.

El ión es adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo mucho de la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura.

La adsorción química o quimiadsorción es debida a fuerzas de naturaleza química, como por ejemplo compartiendo electrones entre el contaminante y el sólido formando enlaces.

Fundamentalmente es un proceso que depende de la temperatura, de la naturaleza química del sólido y de la concentración de la especie.

Todos estos tipos diferentes de adsorción no tienen por qué darse de una forma independiente unos de otros. De hecho es sabido que en sistemas naturales se dan diversas formas de adsorción en la misma superficie sólida.

El volumen del material adsorbente requerido aumenta con la carga de soluto o adsorbato; de este modo a altas concentraciones de soluto, las dimensiones que adquiriría el equipo de adsorción haría que estos procesos fueran irrealizables económicamente. Las aplicaciones de esta tecnología están limitadas a niveles de contaminante en un rango de concentración del orden de partes por millón (ppm).

El carbón activo es el adsorbente más usado para eliminar impurezas de naturaleza orgánica en las aguas residuales. Su superficie no polar y su bajo coste han hecho de él el adsorbente elegido para eliminar una amplia gama de contaminantes. Sin embargo, como es no-selectivo, algunos compuestos orgánicos que son típicamente inocuos, y que con frecuencia se encuentran a concentraciones más elevadas que otros contaminantes más peligrosos, pueden interferir en la eliminación de contaminantes más

perjudiciales. Es por este motivo que el campo de investigación sobre nuevos tipos de sorbentes tiene tanta importancia en los últimos años.

Cuando el adsorbato es un metal, el proceso de adsorción depende de las condiciones experimentales como el pH, la concentración de metal y adsorbente, competencia con otros iones y del tamaño de partícula.

#### **4.2.3.1. Degradación de PPCP's en plantas depuradoras con procesos de Adsorción**

En un artículo publicado en 2005 se estudió la eficiencia de degradación de PPCP's con procesos de Adsorción, S.A.Snyder (2005): En éste se evaluó la efectividad del Carbón Activado en Polvo (PAC) así como la del Carbón Granular Activado (GAC)

En el caso del PAC, se escogieron para el estudio dos tipologías del mismo, el AC800 (Acticarb, Dunnellon, FL, EE.UU.) y el WPM (Calgon el Corp. de carbón, Pittsburgh, PA, EE.UU.) puesto que muestran diferente eficiencia de eliminación para los PPCPs.

Se observó que el carbón activado es eficaz en la eliminación de contaminantes emergentes. En el estudio, los dos tipos de carbón, el GAP y el PAC, eliminaron casi la totalidad de los compuestos evaluados (en un porcentaje superior al 90%). Sin embargo, la presencia de materia orgánica en el agua residual reduce la eficacia del carbón al competir con el contaminante para ser adsorbida y pudiendo obturar los poros del mismo Carbón activo. El PAC ofreció la ventaja de poder proporcionar continuamente nuevo carbón puesto que es alimentado nuevo producto continuamente y no es reciclado. El PAC se añade a la planta de forma dinámica i continuamente, similar a una sustancia química. La capacidad del PAC para eliminar contaminantes orgánicos depende de la dosis de PAC y el tiempo de contacto, así como de la estructura molecular y el comportamiento del contaminante de interés. En el caso del GAC, también se observó una eficiencia de eliminación buena.

En este estudio se concluyó que son necesarios futuros esfuerzos de investigación enfocados a evaluar procesos de tratamiento de membranas y de carbón activo para la eliminación de contaminantes.

#### 4.2.3.2. Tabla resumen del porcentaje de eliminación de PPCP's con procesos de adsorción

Degradación de PPCPs con procesos de Adsorción (PAC o GAC)				
Autor	PPCP	% de eliminación	Tratamiento	Observaciones
S.A.Snyder	Evaluados todos los grupos principales de PPCP's	>90%	Adsorción con GAC o PAC	La presencia de materia orgánica en el agua residual disminuye la eficacia del Carbón Activo.
*El porcentaje de eliminación depende de la dosis de Carbón activo, del tiempo de contacto y de la estructura molecular del propio contaminante.				

**Tabla 4.7.** Resumen de la documentación bibliográfica consultada en la degradación de PPCP's con procesos de adsorción (Elaboración propia).

#### **4.3. Conclusiones del estudio**

- Después del estudio de diferentes publicaciones se hace evidente que la aplicación de nuevas tecnologías es muy importante para satisfacer los requerimientos de reciclaje de las aguas residuales e industriales, y del agua potable. En los últimos años, se han estudiado nuevas tecnologías con este fin. El tratamiento de membranas utilizando procesos biológicos (MBR) y no biológicos (osmosis inversa, ultrafiltración, nanofiltración) y los procesos de oxidación avanzada son las tecnologías más frecuentemente consideradas para la eliminación de concentraciones traza de contaminantes emergentes como los PPCP's.
- Podemos considerar como puntos más relevantes los siguientes:
  - Los procesos de membrana están considerados la mejor tecnología disponible. La tecnología MBR se considera como el desarrollo más prometedor en el tratamiento biológico de las aguas residuales. Cuando los motivos económicos no limiten su uso en las EDARs industriales y municipales y se fijen nuevos requerimientos para el tratamiento de las aguas residuales, los MBR pueden ser la clave del reciclaje de las aguas.
  - Las tecnologías de oxidación avanzada (TAO's) combinando ozono con otros agentes oxidantes (radiación UV, peróxido de Hidrógeno,  $\text{TiO}_2$ ) aumenta la eliminación de compuestos ácidos. En el estudio de Ternes *et. al.* se describe una planta piloto para ozonización y desinfección con UV para efluentes de una EDAR municipal alemana. Cuando se utilizaba entre 10-15mg/L de ozono con un tiempo de contacto de 18 minutos, no se detectaba ningún fármaco.
  - En otro estudio se demostró que la ozonización era una tecnología adecuada para la disminución de la carbamacepina. No obstante, la eficiencia de degradación de las TAO's es limitada. Para una degradación superior al 90% de



los fármacos de aguas residuales, la concentración de ozono ha de ser equivalente al valor de carbono orgánico total, lo que significa unas consideraciones económicas que han de cuestionar la viabilidad del proceso de tratamiento de aguas residuales (Andreozzi, 2002).

- En el caso de fármacos como el ibuprofeno, se conoce que sería suficiente con incrementar la edad del fango en las depuradoras para una mayor eficiencia de eliminación (Strenn, 2004; Clara, 2004). Durante el tratamiento biológico, la variación de parámetros operacionales, como el tiempo de retención de sólidos (SRT), o la combinación de condiciones anóxicas/aeróbicas podría mejorar la eficacia.

## 5. CASO DE ESTUDIO: QUART y CASTELL D'ARO

El estudio práctico se ha centrado en estudiar la concentración de diferentes fármacos en las aguas residuales, su grado de eliminación real mediante técnicas de depuración convencional y de membranas, así como las concentraciones de estas sustancias en los efluentes depurados. Se han seleccionado grupos representativos de estas sustancias farmacológicamente activas: analgésicos y antiinflamatorios (diclofenac, ibuprofeno y naproxeno), estimulantes nerviosos (cafeína), antiepilépticos (carbamacepina), y reguladores lipídicos (ácido clofíbrico).

### 5.1. Zona de estudio

El estudio práctico se realizó en las depuradoras urbanas del municipio de Quart y Castell d'Aro. En los siguientes puntos presentamos las características de ambas depuradoras y su localización.

#### 5.1.1. Quart

El municipio de Quart engloba seis núcleos o vecindades: Quart, Palol d'Onyar, la Creueta, el Castellar, Sant Mateu de Montnegre y Montnegre. Su extensión es de 37,44km<sup>2</sup> y se encuentra situado en la comarca del Gironès, al sud de la ciudad de Girona, entre el macizo de las Gavarres y el río Onyar



Figura 5.1. Mapa del Gironès

### 5.1.2. Castell d'Aro

El municipio de Castell-Platja d'Aro está situado al sur del Baix Empordà, provincia de Girona. Castell d'Aro es el núcleo más antiguo de la población y está formado por Castell d'Aro, Platja d'Aro y s'Agaró. Limita al norte con Calonge, a poniente limita con Santa Cristina de Aro, al sur con Sant Feliu de Guíxols y a levante, con el litoral. Castell d'Aro se extiende por el extremo oriental de Vall d'Aro, una estrecha llanura drenada por el río Ridaura y situada entre la Sierra de Cadiretes y las montañas meridionales del macizo de las Gavarres.



Figura 5.2. Localización de Castell d'Aro

## 5.2. Descripción de la EDAR de Quart

La estación depuradora de aguas residuales del municipio se gestiona desde el propio ayuntamiento y trata aguas de la cuenca del río Ter. El punto de abocamiento es la Riera de Celrà (Onyar).

Se trata de una depuradora de reducidas dimensiones (trata el agua de aproximadamente 1000 habitantes) y por lo tanto el caudal de entrada a la misma es también reducido, de

aproximadamente 200 m<sup>3</sup>/d. Podemos comparar-lo con el caudal de entrada de la EDAR de Castell d'Aro, de aproximadamente 35.000 m<sup>3</sup>/d, y ver la diferencia. En la EDAR de Quart tenemos un tratamiento convencional y una planta piloto instalada en la misma con un tratamiento terciario de bioreactores de membranas (MBR).

### 5.2.1. Esquema de la EDAR de Quart

En la etapa de pretratamiento no existe desarenador ni decantador primario, solamente posee rejas para eliminar los residuos más gruesos.

En el tratamiento biológico, encontramos el reactor biológico que elimina nitrógeno, fósforo y carbono, y un decantador secundario para la separación de biomasa por gravedad. Existe una recirculación de los fangos activos del decantador secundario al biológico (Fig.5.3.).

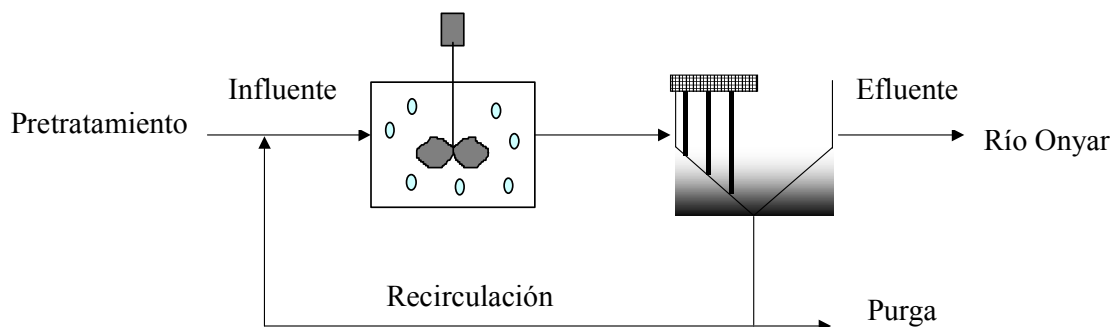


Figura 5.3. Esquema de la EDAR de Quart

### 5.2.2. Parámetros

La EDAR de Quart se abastece de aproximadamente 1000 habitantes y el caudal de entrada de la depuradora es de aproximadamente 200 m<sup>3</sup>/d.

Existen unos parámetros que se analizan periódicamente:

- **DBO<sub>5</sub>** (Demanda bioquímica de oxígeno)
- **DQO** (Demanda química de oxígeno)
- **pH**
- **Conductividad**
- **MES** (Materia en suspensión)
- **NKT** (Nitrógeno Kjeldahl)
- **NO<sub>2</sub><sup>-</sup>**
- **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**
- **PT (fósforo total)**

Como ejemplo de los parámetros anteriores, en la tabla 5.1. se presentan diferentes valores obtenidos en la EDAR de Quart (2006).

Data	Influent	Effluent									
	DBO5	pH	Cond. (mS/cm)	MES	DBO5	DQO	NKT	NO2	NO3	PT	Rend. DBO5
	(mg/l)										
20 de abr de 06	563	7,7	1.088	10	8	30	4	0,75	4,9	8,2	98,58
31 de may de 06	342	8,1	1.146	10	9	38	6	0,26	1,3	2,1	97,37
30 de jun de 06	269	8,2	1.397	11	5	72	43	0,4	3,1	4,2	98,14
27 de jul de 06	189	7,8	1.324	11	7	38	37	0,4	2,7	4,6	96,30
17 de ago de 06	278	7,3	769	10	8	32	9	7,2	17	1,7	97,12
4 de sep de 06	287	7,9	1.095	10	5	30	7	0,57	0,29	3,1	98,26
26 de oct de 06	351	7,9	1.305	12	5	57	6	0,33	0,1	3	98,58
21 de nov de 06	196	7,6	1.451	14	26	67	43	0,14	0,83	2,9	86,73
29 de dic de 06	181	7,5	1.360	14	14	43	30	0,92	1	4,7	92,27

**Tabla 5.1.** Los parámetros de la EDAR de Quart, 2006 (fuente: Ajuntament en Quart).

### 5.3. Descripción de la EDAR de Castell d'Aro

La EDAR de Castell d'Aro entró en servicio en 1983 y desde su inicio trata las aguas residuales de las poblaciones de Castell-Platja d'Aro, S'Agaró, Santa Cristina d'Aro y Sant Feliu de Guíxols, al sur de la comarca del Baix Empordà. Desde 1989 esta EDAR

subministra agua regenerada para riego agrícola y campos de golf en la zona de la Vall d'Aro.

El caudal tratado anualmente se encuentra alrededor de 5 y 6 millones de m<sup>3</sup> i el caudal máximo de diseño es de 35.000m<sup>3</sup>/día. La carga de contaminante máxima es de 75.000 habitantes equivalentes. El sistema de depuración es el procesos de fangos activados convencional.

El efluente de la depuradora se dirige al mar, al Gof d'Aro, Golf Costa Brava, para riego agrícola y al río Ridaura que pasa por Platja d'Aro. La estación ocupa una superficie de 3,5 ha y tiene 3 líneas de tratamiento (Figura 5.4).



**Figura 5.4.** EDAR de Castell d'Aro (<http://www.ccbgi.org>)

### 5.3.1. Esquema de la EDAR de Castell d'Aro

La EDAR de Castell d'Aro posee un esquema de tratamiento más completo que la EDAR de Quart. La depuradora de Castell d'Aro tiene cuatro etapas de tratamiento: pretratamiento, tratamiento primario, secundario y terciario.

Debido al factor de estacionalidad, por el servicio a poblaciones turísticas, existen picos de caudales y cargas contaminantes durante el verano. Debido a este factor, el funcionamiento de las tres líneas de tratamiento existentes depende de la carga a tratar según la época del año. En verano funcionan las tres líneas de tratamiento. En invierno, por contra, funciona solamente una línea de tratamiento con tres decantadores secundarios.

Posee dos canales de pretratamiento (desbaste de gruesos, eliminación de arenas y grasas), tres decantadores primarios de 22 metros de diámetro, 3 balsas de 2.623m<sup>3</sup> con 9 turbinas de superficie (reactores biológicos) y tres decantadores secundarios de 30 metros de diámetro.

- **Pretratamiento** = rejas, tamices, desarenador y desgrasador (Figura 5.5.)



**Figura 5.5.** Instalación donde se realiza la etapa de pretratamiento (foto: A. Zelaskiewicz)

- **Primario:** decantador primario
- **Secundario:** reactor biológico (Figura 5.6.)



**Figura 5.6.** Reactor biológico de la EDAR de Castell d'Aro (foto: A. Zelaskiewicz)

Los tres decantadores secundarios no dependen del periodo del año y están en operación continuamente.

- **Terciario:**

- **Desinfección con luz ultravioleta:** se dispone de 2 equipos en canal cerrado con un total de 8 lámparas de media presión. En esta etapa se busca reducir las concentraciones de microorganismos patógenos gracias al efecto germicida de la luz ultravioleta.
- **Post-cloración:** se realiza mediante la adición en línea de hipoclorito sódico. En esta etapa de afino se busca eliminar totalmente la población de microorganismos patógenos y dotar al agua de un agente desinfectante que perdure en el tiempo y permita mantener la calidad microbiológica del agua en los sistemas de conducción hasta el punto de uso. Actualmente no se utiliza.



### 5.3.2. Parámetros

En la siguiente tabla (Tabla 5.2.) se presentan los valores anuales medios del año 2007:

<b>Caudal Total:</b>	4.168.199m <sup>3</sup>	<b>Entrada</b>		<b>Salida</b>	
<b>Energía Consumida</b>	1.987.654 Kw	<b>DBO<sub>5</sub>:</b>	273 mg/l	<b>DBO<sub>5</sub>:</b>	5 mg/l
<b>Producción de Lodos</b>	1.189,5 Tn ms	<b>DQO:</b>	601 mg/l	<b>DQO:</b>	44 mg/l
		<b>MES:</b>	324 mg/l	<b>MES:</b>	6 mg/l
		<b>pH:</b>	7,38	<b>pH:</b>	7,58
		<b>Conductividad</b>	1,43 dS/m	<b>Conductividad</b>	1,33 dS/m
		<b>Nitrógeno total:</b>	60,17 mg N/l	<b>Nitrógeno total:</b>	31,95 mg N/l
		<b>Fósforo total:</b>	10,21 mg P/l	<b>Fósforo total:</b>	4,13 mg P/l

**Tabla 5.2.** Datos anuales del 2007 de la EDAR de Castell d'Aro (<http://www.ccbgi.org>)

En la EDAR de Castell d'Aro, como en la EDAR de Quart, existen unos parámetros que se analizan periódicamente: DBO<sub>5</sub>, DQO, MES, pH, Conductividad, Nitrógeno total y Fósforo total. Estos parámetros se analizan para el agua de entrada a la depuradora así como para el agua de salida.

El análisis de los datos permite extraer los diferentes factores que condicionan la explotación de la instalación y hacen variar la cantidad y las características del efluente secundario producido a lo largo del año. Estos factores son:

**1) La contaminación de origen doméstico:** La instalación se encuentra en una zona con poca actividad industrial, de forma que el agua a tratar tiene una carga contaminante fácilmente biodegradable. Esta agua tiene un origen esencialmente doméstico y son raros los vertidos incontrolados de residuos de procesos industriales tóxicos para el

proceso biológico. Esta circunstancia hace que la EDAR produzca un efluente secundario de muy buena calidad, que se encuentra muy por debajo de los límites establecidos por la legislación de una manera regular y constante durante todo el año.

**2) La estacionalidad:** Esta EDAR trata las aguas residuales de poblaciones eminentemente turísticas, de manera que las puntas de caudal y de carga contaminante llegan a la planta en el período comprendido entre los meses de junio y septiembre, coincidiendo con la temporada alta del turismo en la zona. La instalación pone en funcionamiento sus líneas de tratamiento en función de la carga contaminante que le llega, consiguiéndose los máximos valores de materia en suspensión (MES), demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO) en el efluente secundario durante los meses de verano. Por el hecho de tratarse de una instalación con un tratamiento biológico de fangos activados convencional, sin la capacidad de llevar a cabo procesos de nitrificación/desnitrificación ni de reducción de fósforo, el efluente secundario presenta concentraciones elevadas de nutrientes, especialmente durante los meses de verano.

**3) La entrada de aguas pluviales:** Dado que los municipios a los que se da servicio cuentan con redes separativas sólo en algunas partes, en episodios de lluvias la EDAR recibe gran cantidad de aguas pluviales junto con el agua residual.

### 5.3.3. Planta piloto de Castell d'Aro

La Planta piloto está situada en el mismo recinto de la EDAR de Castell d'Aro (Figura 5.7). El bioreactor tiene como objetivo la eliminación biológica de nutrientes (C, N y P).



**Figura 5.7.** Planta piloto situada en la EDAR de Castell d'Aro (foto: A. Zelaskiewicz)



**Figura 5.8.** Vista interior de la planta MBR (foto: A. Zelaskiewicz)

### 5.3.3.1. Esquema de la planta piloto

De forma general la planta se divide en cuatro grandes bloques. El bloque de entrada consta de un tanque de homogeneización. Posteriormente, encontramos el bioreactor del tanque de membranas y diferentes sondas instaladas en el interior para seguir la evolución del proceso de eliminación de nutrientes. Seguido del bloque del bioreactor se

sitúa un bloque de permeado, con la correspondiente bomba de permeado y el depósito de permeado. Finalmente, encontramos un bloque de lavado para proceder al lavado de las membranas y evitar la colmatación de las mismas (Figura 5.13).

El reactor se constituye de cuatro compartimentos separados entre sí:

- Reactor anaerobio – condiciones anaerobias (sin oxígeno)
- Reactor anóxico – condiciones anóxicas (sin oxígeno)
- Reactor aerobio – condiciones aerobias (con oxígeno)
- Reactor con membranas

### 5.3.3.2. Funcionamiento de la planta piloto

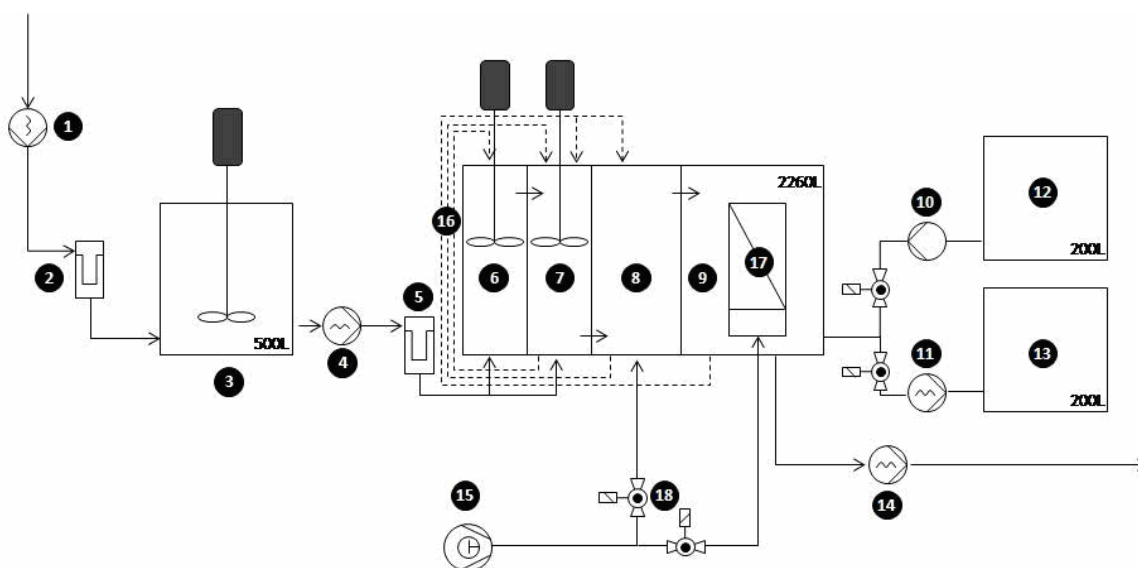


Figura 5.9. Esquema de la planta MBR situada en Castell d'Aro (<http://www.colmatar.es/>)

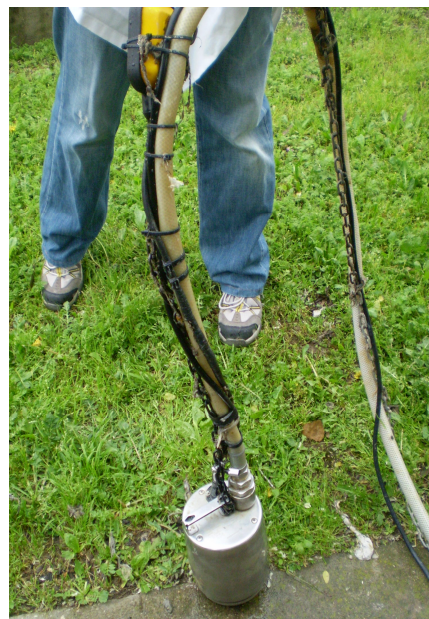
En el esquema anterior (Figura 5.9.) se pueden distinguir las diferentes partes que integran la planta:

**(1) Bomba portátil de entrada a la planta piloto** : capta el agua residual de entrada de la depuradora y la bombea hacia la entrada del piloto. También es la responsable de derivar el agua al depósito de homogenización (Figuras 5.10 y 5.11).





**Figura 5.10.** Bomba sumergida en el agua residual de entrada (foto A. Zelaskiewicz)



**Figura 5.11.** Bomba de entrada (foto: A. Zelaskiewicz)

**(2) Filtro de bolsa (poros de 1 mm).** El agua procedente de la bomba portátil pasa por este primer filtro, con el fin de retener las partículas de tamaño superior al tamaño de poro del filtro.



**Figura 5.12.** Filtro de bolsa exterior (foto: A. Zelaskiewicz)



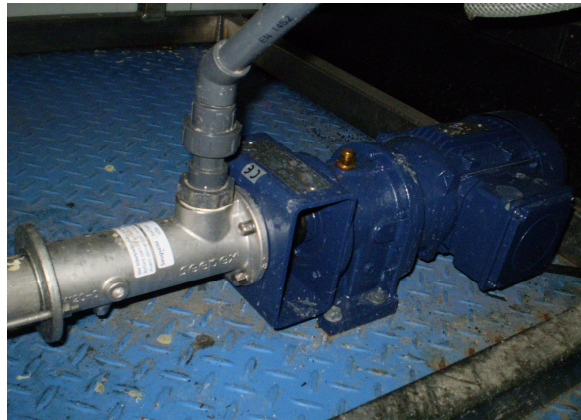
**Figura 5.13.** Filtro de bolsa de poros 1 mm (foto: A. Zelaskiewicz)

**(3) Depósito de homogenización:** Posterior al filtro de bolsa se encuentra el tanque de homogenización (Figura 5.14.), con un volumen de depósito de 500 L. En el interior se encuentra un agitador para mantener en constante homogenización el agua. Existen dos objetivos principales del tanque: ofrecer por un lado el volumen mínimo necesario para que el bioreactor pueda trabajar a un caudal constante, y amortecer los picos punta de concentración de nutrientes. En el depósito de homogenización también se encuentra un transmisor de nivel para determinar el nivel del depósito en cualquier momento. Antes y después del depósito de homogenización se encuentran dos filtros (tamaño de poro de 1 mm y 0,35 mm) controlados por un transmisor de presión para indicar la saturación de ambos filtros. El agua procedente del depósito de homogenización se puede enviar de forma manual al reactor anaeróbico (6) i/o al reactor anóxico (7).



**Figura 5.14.** Depósito de homogenización (foto: A. Zelaskiewicz)

**(4) Bomba de entrada al reactor,** el agua es bombeada hacia el bioreactor pasando por un filtro tamiz (Figura 5.15).



**Figura 5.15.** Bomba que bombea agua al filtro tamiz (foto: A. Zelaskiewicz)

**(5) Filtro tamiz**, realiza una segunda filtración (tamaño de poros de 0,35 mm). Tiene la finalidad de evitar la obturación de los poros (Figura 5.16.).



**Figura 5.16.** Filtro tamiz de poros 0,5 mm (foto: A. Zelaskiewicz)

El bloque del bioreactor de membranas consta de un reactor anaeróbico (6), un reactor anóxico (7), un reactor aeróbico (8) y del tanque de membranas sumergidas (9).



**(6) Reactor anaeróbico**, el agua a tratar procedente del depósito de homogenización se envía hacia el reactor anaeróbico i/o anóxico. Se sitúa en la parte izquierda del bioreactor. Su objetivo es el de ofrecer condiciones anaeróbicas (sin  $O_2$ ), necesarias para la eliminación del fósforo. Éste reactor tiene una capacidad máxima de 320L (14% del volumen total) e incorpora un agitador para mantener en suspensión la biomasa presente en su interior. También posee una sonda de sólidos en suspensión (Figura 5.17).



**Figura 5.17.** Reactor anaeróbico (foto: A. Zelaskiewicz)

**(7) Reactor anóxico**, situado después del reactor anaeróbico. La función de éste reactor es llevar a cabo procesos de desnitrificación (sin  $O_2$ ). Tiene un volumen de 320 L de capacidad máxima (el 14% del volumen total) y está equipado con un agitador para mantener en suspensión la biomasa en su interior. Además, dispone de una sonda RedOx para conocer en cualquier momento el potencial de oxidación-reducción.

**(8) Reactor aeróbico**, posterior al reactor anóxico. La finalidad del mismo es ofrecer condiciones aeróbicas, necesarias tanto, para la eliminación de materia orgánica, como para llevar a cabo el proceso de captación del fósforo y el proceso de nitrificación. Tiene un volumen máximo de 520 L (un 23% del volumen total) y está equipado con



difusores de aire, que ofrecen un caudal de aire para mantener una concentración de oxígeno estipulada con anterioridad. Dispone, además, de una sonda de pH, temperatura y de oxígeno disuelto.

**(9) Tanque de membranas**, posterior al reactor aeróbico y de un volumen de 1100 L (un 49% del volumen total). Destinado al proceso de ultrafiltración. En este tanque se encuentra el módulo de membranas de fibra hueca (MICROZA). Las membranas tienen un tamaño de poro de  $0,1 \mu\text{m}$  y un área de  $12,5 \text{ m}^2$ .

Está equipado con una sonda de oxígeno disuelto, una sonda de amonio y una sonda de sólidos en suspensión. Además también hay un transmisor de nivel para conocer el nivel del bioreactor.



**Figura 5.18.** Reactor con membranas en la planta piloto de Castell d'Aro (foto: A. Zelaskiewicz)

**(10) Bomba contralavado**, bombea agua del depósito de permeado para la limpieza de las membranas

**(11) Bomba de permeado**, bombea agua al depósito de lavado

**12) Tanque de permeado**, se sitúa en la zona derecha de la planta piloto y posterior al

bioreactor. Este tanque de permeado está equipado con una sonda de nivel. El objetivo del tanque es almacenar el agua procedente de la ultrafiltración (Figura 5.19).



**Figura 5.19.** Depósito permeado en planta piloto en Castell d'Aro (foto: A. Zelaskiewicz)

**(13) Depósito de lavado**, posterior al tanque de permeado. El objetivo del tanque es proporcionar el agua necesaria para los procesos de lavado (Figura 5.20.).



**Figura 5.20.** Depósito de lavado (foto: A. Zelaskiewicz)

**(14) Bomba de purga de lodos**, purga los lodos del reactor de membranas.

**(15) Soplane** – transporta aire al reactor aeróbico y al reactor de membranas.

**(16) Recirculaciones**, se recirculan los fangos a los reactores anaeróbicos, anoxicos y aeróbicos.

**(17) Membranas de fibra hueca**, membranas sumergidas en el tanque de membranas.

### 5.3.3.3. Características de la planta piloto

Modelo	Módulos sumergidos
Configuración	Exterior / de fibra hueca
Superficie membranas	12.5 m <sup>2</sup>
Mida nominal de los poros	0.1 µm
Volumen homogeneizador	500 litros
Volumen del tanque anaeróbico	320 litros
Volumen del tanque anóxico	320 litros
Volumen del tanque aeróbico	520 litros
Volumen del tanque de membranas	1100 litros
Volumen del tanque de lavado	200 litros

**Tabla 5.3.** Especificaciones de la planta piloto de Castell d'Aro

#### **5.4. Estudio comparativo de eliminación de fármacos entre MBR y fangos activados**

En el estudio se ha observado que son varias las diferencias existentes entre el proceso de fangos activados y los bioreactores de membranas. Sin embargo, la esencia de los dos tratamientos es la misma, ambos son dos tipos de tratamientos biológicos que constan de un proceso físico de separación sólido-líquido. Mientras que el proceso biológico es básicamente el mismo, salvando las diferencias existentes entre los parámetros operacionales, el tratamiento físico de separación sólido-líquido establece la mayor diferencia entre ambos, el cual afecta de forma directa al tratamiento biológico.

Son muchas las comparaciones, que los investigadores han realizado entre un proceso de fangos activados y un proceso con BRM a escala de laboratorio, en cuanto a la calidad del efluente.

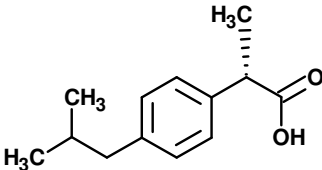
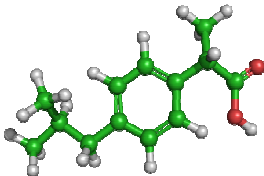
Basándose en la diferencia citada, se establece a continuación, una comparativa a nivel numérico que permite observar esta diferencia, es decir, se determinará la calidad del efluente para el proceso de fangos activados y se comparará con la calidad del efluente obtenida mediante MBR para un caudal de entrada de las mismas características considerando la eficiencia en la eliminación de fármacos.

#### 5.4.1. Los PPCPs analizados

Se han seleccionado seis PPCP's diferentes de grupos representativos de estas sustancias farmacológicamente activas:

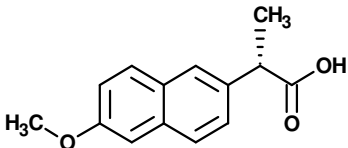
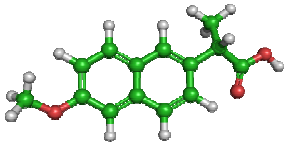
- El ibuprofeno como representante de los analgésicos. El ibuprofeno es un derivado del ácido fenilpropiónico. Se comercializa bajo nombres como Dalsy®, Algiasdin®, Neobrufen® e Ibuprofeno®.
- El Diclofenac se incluye en el grupo de los antiinflamatorios y analgésicos. Se emplean fundamentalmente para combatir la inflamación y el dolor. Se comercializa bajo el nombre de Voltaren®, Luase®, o Dolotren®.
- La carbamacepina como anticonvulsionante, se usa para crisis epilépticas, manía y tratamiento profiláctico de la enfermedad maniaco-depresiva, neuralgias y síndrome de abstinencia al alcohol. Se comercializa bajo el nombre de Tegretol®.
- El Naproxeno es un antiinflamatorio no esteroideo (AINE) de uso general, empleado en el tratamiento de dolor suave a moderado. Se comercializa bajo los conocidos nombres de Antalgin®, Naproxyn®, o Naprelan®.
- El Ácido Clofibrico se utiliza fundamentalmente para reducir los niveles de colesterol en sangre.
- La Cafeína, un estimulante del sistema nervioso que se comercializa bajo el nombre de Adrixol® o Bisolvón Gripe®.

#### 5.4.1.1. Ibuprofeno

Nombre científico	Acido 2-4(-isobutilfenil)propanoico
Formula molecular	$C_{13}H_{18}O_2$
Estructura química	
Estructura espacial	
pH	-
Punto de fusión	275-277°C
Punto de sublimación	-
Solubilidad	-
Peso molecular	206,29 g/mol
Función	Antiinflamatorio, analgesico
Nº registro CAS	15687-27-1
pK <sub>a</sub> (Acidesa)	4,91
Log K <sub>ow</sub>	3,97
Constante Henry [H] [atm·m <sup>3</sup> /mol]	1,5·10 <sup>-17</sup>

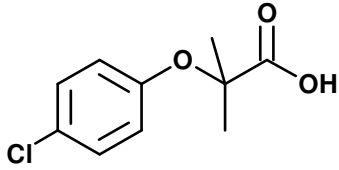
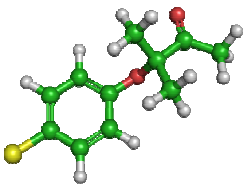
**Tabla 5.4.** Características físicas y químicas de ibuprofeno (Galceran, 2007; Snyder, 2007).

#### 5.4.1.2. Naproxeno

Nombre científico	Acido acético (s)-(+)-6-metoxi-alfa-metil-2-naftaleno
Formula molecular	$\text{CH}_3\text{OC}_{10}\text{H}_6\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$
Estructura química	
Estructura espacial	
pH	-
Punto de fusión	153°C
Punto de sublimación	-
Solubilidad	Liposoluble, prácticamente insoluble en agua con un pH inferior en 4 y totalmente soluble en agua con pH superior a 6
Peso molecular	230,26 g/mol
Función	Antinflamatorio, analgésico
Nº registro CAS	22204-53-1
pK <sub>a</sub> (Acidesa)	4,15
Log K <sub>ow</sub>	3,18
Constante Henry [H] [atm·m <sup>3</sup> /mol]	3,39·10 <sup>-10</sup>

**Tabla 5.5.** Características físicas y químicas del naproxeno (Galceran., 2007; Snyder, 2007).

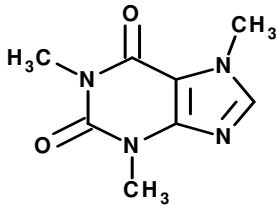
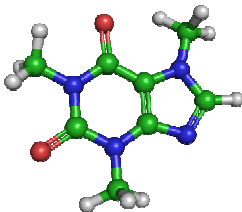
### 5.4.1.3. Ácido Clofíbrico

Nombre científico	Acido 2-(4-clorofenoxi)-2-metilpropionico
Formula molecular	$C_{10}H_{11}ClO_3$
Estructura química	
Estructura espacial	
pH	-
Punto de fusión	120-122°C
Punto de sublimación	-
Solubilidad	Solubilidad en agua (20°C): 582,5 mg/L
Peso molecular	214,65 g/mol
Función	Metabolito activo de fármacos reguladores de lípidos en sangre
Nº registro CAS	882-09-7
pK <sub>a</sub> (Acidesa)	2,84
Log K <sub>ow</sub>	2,57
Constante Henry [H] [atm·m <sup>3</sup> /mol]	2,19·10 <sup>-18</sup>

**Tabla 5.6.** Características físicas y químicas de acido clofíbrico (Galceran, 2007).

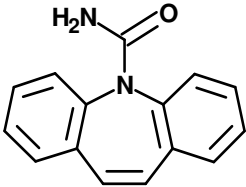
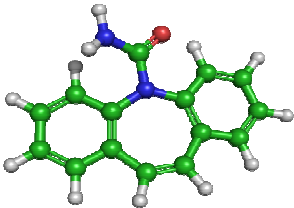


#### 5.4.1.4. Cafeína

Nombre científico	1,3,7-trimetilxantina
Formula molecular	$C_8H_{10}N_4O_2$
Estructura química	
Estructura espacial	
pH	5,5-6,5 en 10 g/L (en 20°C)
Punto de fusión	232°C
Punto de sublimación	178°C
Solubilidad	Solubilidad en agua: 21,7 g/L. No es soluble en casi ningún disolventes orgánicos, pero se solubiliza en cloroformo.
Peso molecular	194,19 g/mol
Función	Estimulante cardiovascular i del sistema nervioso central.
Nº registro CAS	58-08-2
pK <sub>a</sub> (Acidesa)	10,4
Log K <sub>ow</sub>	-0,07

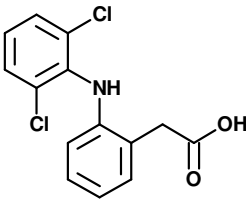
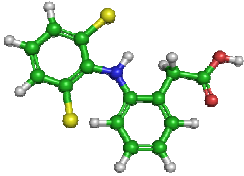
**Tabla 5.7.** Características físicas y químicas de cafeína (Galceran, 2007; Snyder, 2007).

#### 5.4.1.5. Carbamacepina

Nombre científico	5H-dibenceno [b,f] acepina-5-carboxamida
Formula molecular	$C_{15}H_{12}N_2O$
Estructura química	
Estructura espacial	
pH	-
Punto de fusión	191-192°C
Punto de sublimación	-
Solubilidad	236,27 g/mol
Peso molecular	236,27 g/mol
Función	Antiepiléptico, antineurálgico y antipsicótico
Nº registro CAS	298-46-4
pK <sub>a</sub> (Acidesa)	0,37
Log K <sub>ow</sub>	2,45
Constante Henry [H] [atm·m <sup>3</sup> /mol]	1,08·10 <sup>-10</sup>

**Tabla 5.8.** Características físicas y químicas de la carbamacepina (Galceran, 2007; Snyder, 2007).

#### 5.4.1.6. Diclofenac

Nombre científico	Ácido 2-[(2,6-diclorofenil)amino]benzoacético
Formula molecular	$C_{14}H_{11}NCl_2O_2$
Estructura química	
Estructura espacial	
pH	-
Punto de fusión	275-277°C
Punto de sublimación	-
Solubilidad	-
Peso molecular	318,13 g/mol
Función	Analgésico, antiinflamatorio
Nº registro CAS	15307-79-6
pK <sub>a</sub> (Acidesa)	4,51
Log K <sub>ow</sub>	0,7
Constante Henry [H] [atm·m <sup>3</sup> /mol]	4,73·10 <sup>-12</sup>

**Tabla 5.9.** Características físicas y químicas de diclofenac (Galceran, 2007; Soler, 2007; Snyder, 2007).

### 5.4.2. Determinación de PPCPs en aguas

Las técnicas cromatográficas, principalmente la cromatografía de gases (CG) y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), actualmente son unas de las técnicas analíticas más utilizadas para la separación y cuantificación de contaminantes orgánicos en muestras ambientales.

Generalmente las muestras ambientales no se pueden analizar directamente con las técnicas nombradas debido a que las concentraciones de los analitos acostumbran a ser inferiores a los límites de detección de las técnicas. Este hecho implica una etapa previa de tratamiento de la muestra para preconcentrar los analitos y eliminar posibles interferencias de la matriz.

#### 5.4.2.1. Material

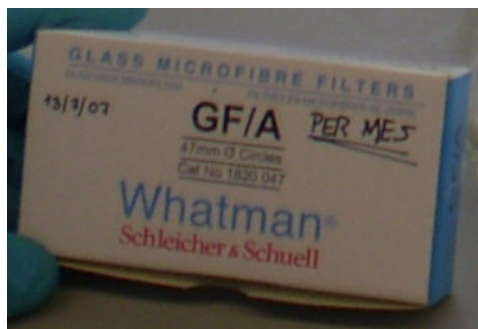
##### 5.4.2.1.1. Equipo

- Bomba peristáltica Minipuls 3 M312 (Gilson).
- Cartuchos de jeringa Oasis HLB de 30 mg (Waters), (Figura 5.21).



**Figura 5.21.** Cartucho Waters Oasis HLB (foto: A. Zelaskiewicz)

- Equipo de filtración: erlenmeyer esmerilado de 1000mL, embudo de filtración de 300 mL, placa porosa y pinza de sujeción de aluminio.
- Filtros de celulosa.
- Filtros de fibra de vidrio con membrana de nylon (Whatman).
- Filtros con membrana de nitrato de celulosa de 47 mm de diámetro y 0.45  $\mu$ m de poros (Flass fibre filter GF/F, Whatman Schleicher&Schuell), (Figura 5.22).



**Figura 5.22.** Filtros “Glass Microfibre Filters” GF/A Schleicher&Schuell (foto: A. Zelaskiewicz)

- Kitasato, embudo büchner, juntas de goma.
- Sistema de agua ultrapura Mili-Q.
- Botellas Supelco de 5 ml, (Figura 5.23).



**Figura 5.23.** Botella Supelco (foto: A. Zelaskiewicz)

- Sistema instrumental HPLC Spectra System equipado con un conector SN4000,

desgasificador SCM1000, bomba P2000 y detector UV6000LP con bucle de 20µm.

- Jeringa para HPLC de 100µL (Hamilton).

#### **5.4.2.1.2. Reactivos y productos químicos**

- Acetato de etilo
- n-hexano
- Ácido sulfúrico
- Metanol
- Metanol-Agua (5:95)
- Agua miliQ
- Nitrógeno gas

#### **5.4.2.2. Metodología**

La metodología elegida incluye todas las etapas a seguir desde la recogida de las muestras hasta la obtención de los resultados finales. Se ha seguido la misma metodología de análisis para todas las muestras de aguas residuales procedentes de los dos EDARs estudiadas.

##### **5.4.2.2.1. Muestreo**

La realización del muestreo empieza con la elección de los puntos a muestrear de ambas depuradoras.

Para el seguimiento de los PPCPs en la EDAR de Quart se han seleccionado los puntos siguientes:

- Entrada de la depuradora (después del pretratamiento)
- Decantador secundario

Los puntos de muestreo escogidos para la EDAR de Castell d'Aro son:

- Entrada de la EDAR (después del pretratamiento), que coincide con la entrada al piloto de MBR
- Después del decantador secundario de la EDAR
- Después del tratamiento terciario de la EDAR (UV y cloración)
- Salida de la planta piloto MBR(depósito de lavado)

En cada uno de los puntos muestreados se recoge un volumen de 1L de agua y se deposita en botellas de cristal correctamente etiquetadas con la fecha y el punto de muestreo al que corresponden. Es importante evitar la entrada de aire en las botellas.

Las botellas se almacenan a una temperatura de entre 1 y 4°C hasta su tratamiento.

#### **5.4.2.2.2. Filtración**

En el laboratorio, las muestras se filtran con ayuda de un equipo de filtración para evitar que la materia en suspensión que pueda contener la muestra impida su correcto tratamiento. El volumen filtrado para cada muestra es de 500 ml.

El proceso de filtración comprende tres etapas: una filtración primaria (Figura 5.24) con filtros de celulosa, una filtración secundaria (Figura 5.25) con filtros de fibra de vidrio de 47nm de diámetro y de tamaño de poro de 0.45µm, y finalmente, una tercera etapa donde se baja el pH de la muestra añadiendo ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  para fijarla y estabilizarla (Figura 5.26).

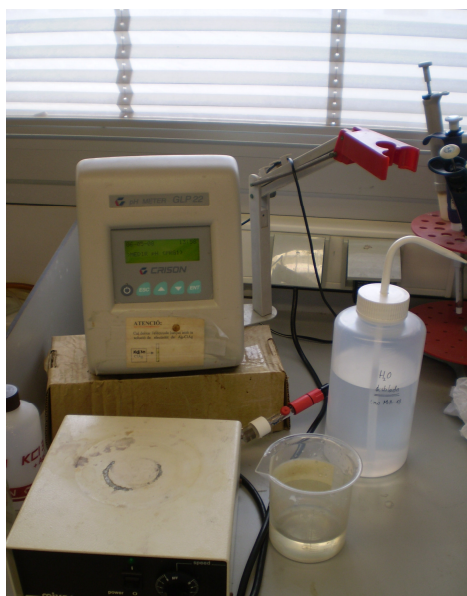
El tiempo requerido para la filtración de las muestras de agua se encuentra entre 15 minutos y una hora según la muestra. En muestras de agua procedentes de etapas iniciales del tratamiento de depuración la filtración es más dificultosa que en muestras de etapas finales.



**Figura 5.24.** La filtración primaria  
(foto: A. Zelaskiewicz)



**Figura 5.25.** Filtración secundaria  
(foto: A. Zelaskiewicz)



**Figura 5.26.** Análisis de la muestra con medidor de pH (foto: A. Zelaskiewicz)



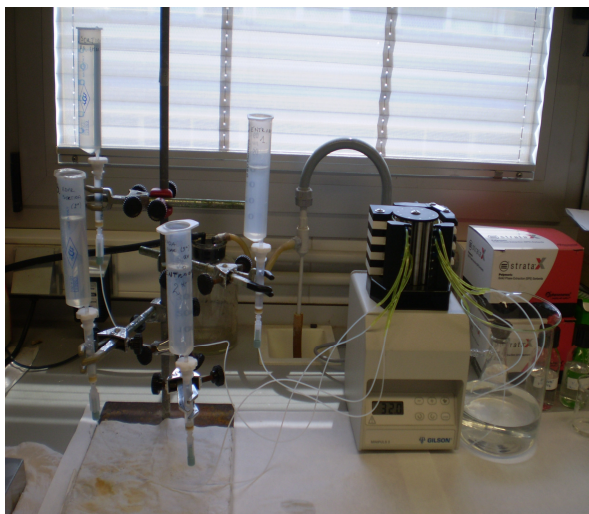
#### 5.4.2.2.3. Extracción en fase sólida (SPE)

Se ha elegido el método de extracción en fase sólida considerando las diferentes características fisicoquímicas de los compuestos seleccionados, así como los bajos niveles que se esperan en las aguas residuales.

Una vez que tengamos el agua libre de partículas en suspensión, se procede al tratamiento con extracción en fase sólida de la muestra (Figura 5.27). Este método se basa en la adsorción del analito sobre una fase estacionaria y su posterior elución.

El proceso incluye cuatro etapas simultáneas: activación y condicionamiento del cartucho, carga de la muestra, limpieza de interferencias y elución selectiva.

- I. Activación y condicionamiento del cartucho: El cartucho se condiciona con 3 ml de acetato de etilo, 3 ml de metanol y 3 ml de agua desionizada.
- II. Carga de la muestra: Se transfiere la muestra filtrada al cartucho con ayuda de una jeringa y regulando un flujo aproximado de 5 ml/min mediante una bomba peristáltica.



**Figura 5.27.** Extracción en fase sólida (foto: A. Zelaskiewicz)

- III. Limpieza de interferencias: Una vez cargado todo el volumen de muestra deseado, el cartucho se limpia de posibles interferencias con 3 ml de metanol:agua (proporción 5:95) y 3 ml de n-hexano. Finalmente se seca el cartucho con aire (Figura 5.28).



**Figura 5.28.** Secado del cartucho (foto: A. Zelaskiewicz)

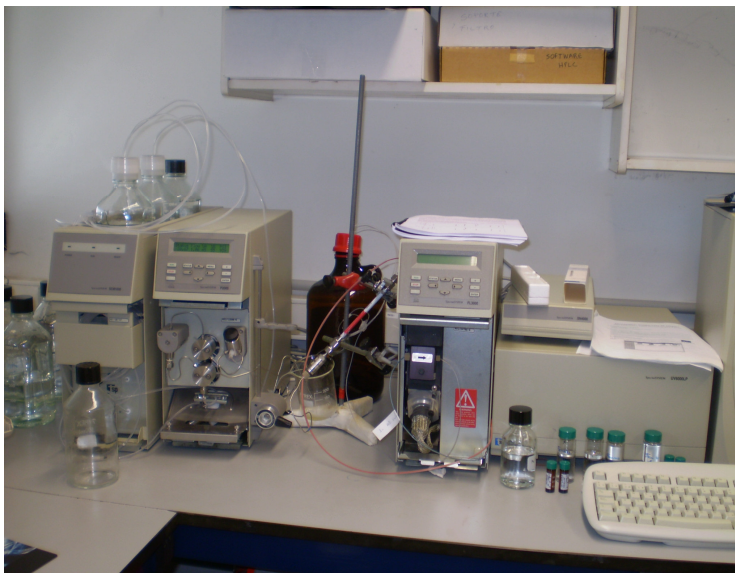
- IV. Elución de los analitos: Una vez se tiene el cartucho seco, se eluyen los analitos al vial correspondiente con 3 alícuotas de 1 ml de acetato de etilo (1ml/min). Finalmente las 3 alícuotas de elución se evaporan con nitrógeno (Figura 5.29) y se reconstituye el residuo con 0.25mL de metanol pudiéndose finalmente inyectar al sistema de HPLC.



**Figura 5.29.** Proceso de secado con gas nitrógeno.

#### 5.4.2.2.4. Método Cromatográfico (HPLC)

Las mejores técnicas para la determinación de compuestos farmacéuticos son las cromatográficas. En el estudio se utiliza la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para la detección de los diferentes PPCP's (Fig. 5.30).



**Figura 5.30.** Cromatografía HPLC (foto: A. Zelaskiewicz)

El método se basa en la separación cromatográfica de los analitos mediante un conjunto de solventes que actúan como fase móvil y el material que empaqueta la columna como fase estacionaria. Se fuerza el paso de los componentes de la solución por la columna cromatográfica con condiciones de elevada presión. Los analitos se van separando de la solución inicial en función de las interacciones que se den entre los mismos y la fase estacionaria, ofreciendo diferentes tiempos de retención.

Un equipo de HPLC consta de (Rodríguez, 2007; Galceran, 2007):

- Depósito para la fase móvil y sistemas de tratamiento de disolventes

El sistema HPLC inicia con el depósito de la fase móvil que contiene los disolventes que se utilizan para desplazar la muestra a través del sistema. Normalmente se trata de botellas de cristal. Normalmente, incorporan un filtro y un desgasificador para poder eliminar las partículas en suspensión y los gases disueltos que puedan contener. Las partículas y las burbujas resultantes de la presencia de gases, interfieren en el funcionamiento del detector.

- Sistema de bombeo (bomba de alta presión):

La bomba se considera uno de los componentes más importantes del sistema HPLC. Puesto que la fase estacionaria esta formada por partículas de tamaño micrométrico, es necesaria una bomba de alta presión para hacer circular la fase móvil en la columna. El sistema de bombeo proporciona un flujo continuo y constante del eluente a través del inyector, de la columna y del detector.

- Sistema de inyección de la muestra:

Se introduce un volumen de muestra exacto al interior del sistema para su separación y determinación. La inyección de la muestra al cromatógrafo se realiza mediante una jeringa.

- Columna:

Después del inyector encontramos la columna. A veces se instala una precolumna para poder preservar la columna de posibles partículas que pueden quedar en la muestra. La columna es una de las partes más importantes del equipo de HPLC. Interiormente está empaquetada por la fase estacionaria que permite la separación de los diferentes compuestos de la muestra. La separación se basa en la diferencia de interacción de los componentes de la muestra y del material del interior de la columna. Generalmente, tienen una longitud de entre 10 y 30 cm y un diámetro que puede oscilar entre 4 y

10 mm.

- Detector:

Una vez se han separado los componentes de la muestra, estos pasan a través del detector justo antes de ir al depósito de residuos. El objetivo del detector es monitorizar la fase móvil a medida que va saliendo de la columna. Permite determinar cada uno de los compuestos de forma individual. El método cromatográfico seguido en el estudio presenta un límite de detección de aproximadamente 0.2 ppm.

- Sistema de almacenamiento y tratamiento de datos:

Puesto que señal del detector es electrónica, el uso de técnicas informáticas en la adquisición de datos ayuda a poder analizar la señal del detector a través del software de un ordenador para poder trabajar con más exactitud y precisión. El ordenador recibe la señal y la traduce en forma de cromatogramas a partir de los cuales se pueden identificar y cuantificar cada uno de los picos que aparecen en él.

Cada día, antes de inyectar las muestras tratadas se realiza un calibrado con los patrones de 1, 2, 5 y 20 ppm obtenidos a partir de las soluciones stock iniciales de 500 ppm de cada compuesto. Se han escogido estas concentraciones teniendo en cuenta referencias bibliográficas de estudios similares. Se realiza la recta de calibrado y en el momento que se confirma su linealidad se procede a la inyección de las muestras.

En cada inyección, tanto de las muestras como de los patrones, se obtienen 2 cromatogramas correspondientes a las longitudes de onda de 224 y 273. Se han escogido concretamente estas longitudes por las consultas bibliográficas realizadas en las que se concluye que el ácido clofibrico, el naproxeno y el iboprufero tienen la máxima absorción a una longitud de onda de 224 nm, la cafeína a 273 nm y, la carbamacepina y el diclofenac absorben tanto a 224 como a 282 nm. Éstas son las longitudes de onda en que los compuestos tienen la máxima absorbancia.

Una vez se han obtenido los cromatogramas se procede al tratamiento de los datos, primero confirmando la identificación del pico para cada compuesto, y segundo, cuantificando el área del mismo. Para confirmar que un pico corresponde a uno de los fármacos estudiados existen unas condiciones determinadas:

- En primer lugar, el tiempo de retención ha de coincidir con el tiempo alcanzado por el mismo compuesto en los patrones. También se tiene que tener en cuenta que los tiempos de retención para cada PPCP pueden variar en los diferentes días del análisis.

Los tiempos de retención aproximados para los PPCP's estudiados se observan en la tabla 5.10:

<b>Fármaco</b>	<b>Tiempo de retención [min.]</b>
Cafeína	4
Ácido clofibrico	14
Carbamacepina	17
Naproxeno	22
Diclofenac	29
Ibuprofeno	32

**Tabla 5.10.** Tiempos de retención para cada PPCP analizado

- En segundo lugar, las áreas de los picos de cada longitud de onda adquirida con la muestra tienen que corresponder de forma proporcional con los picos de las dos longitudes de onda obtenidas con los patrones.

## 5.5. Resultados

### 5.5.1. Cromatogramas

En este apartado, se presentan los cromatogramas correspondientes a cada una de las longitudes de onda de los patrones de concentración 1, 2, 5 y 20 ppm de la solución conjunta de los seis fármacos obtenidos el día 11.03.2008.

En los siguientes gráficos se pueden observar los distintos tiempos de retención de cada compuesto (Figuras 5.31 – 5.38).

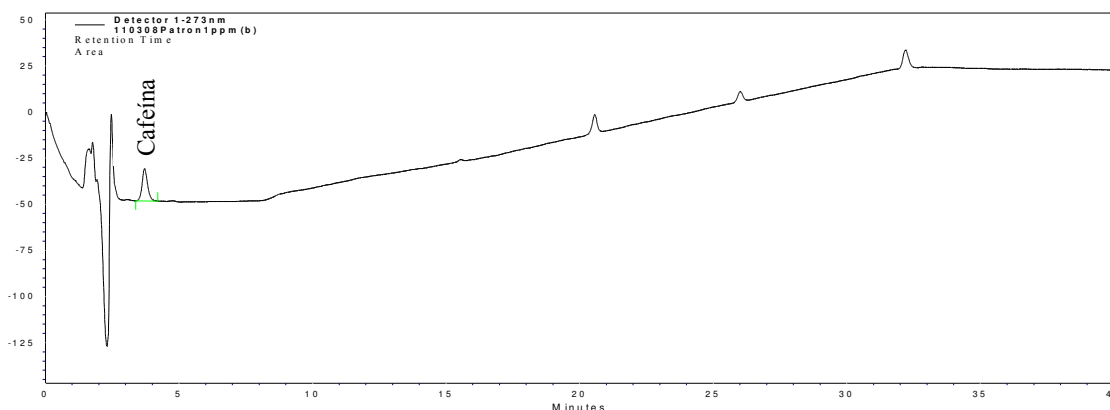


Figura. 5.31. Gráfico de patrones de concentración 1 ppm (longitud de onda 273 nm)

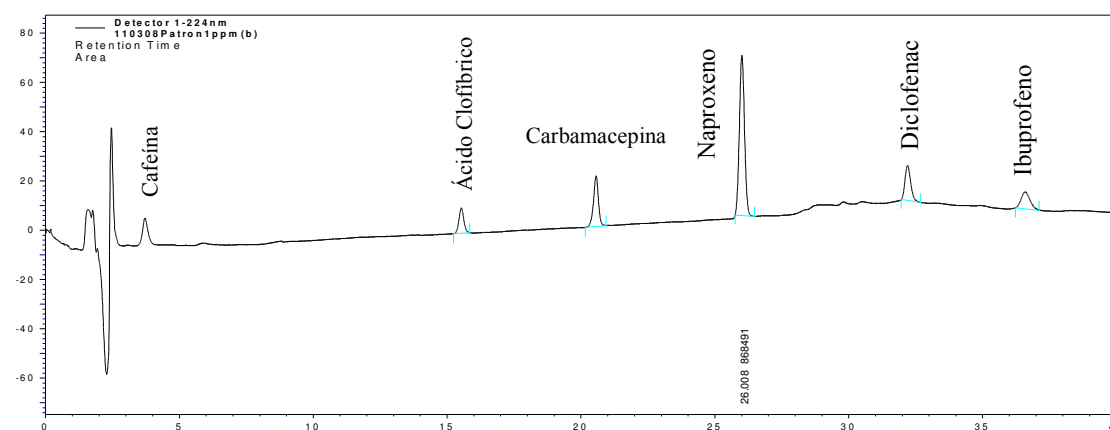


Fig. 5.32. Gráfico de patrones de concentración 1 ppm (longitud de onda 224 nm)

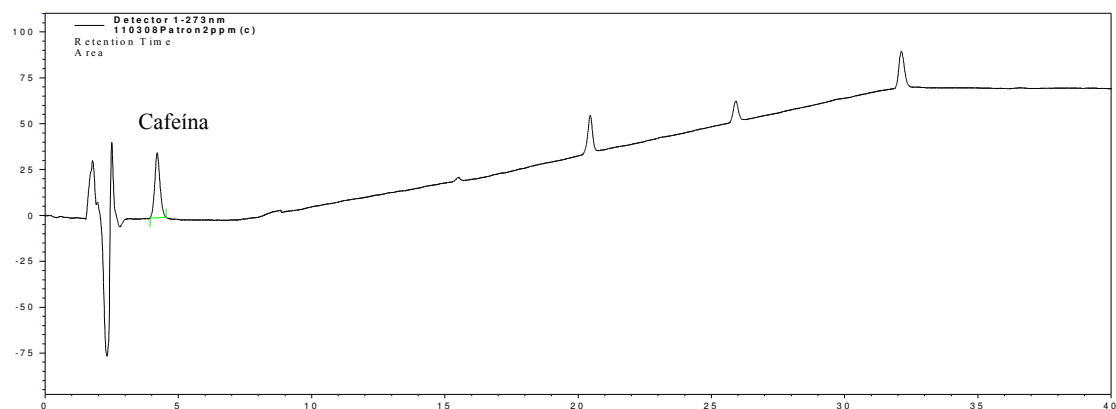


Figura 5.33. Gráfico de patrones de concentración 2 ppm (longitud de onda 273 nm)

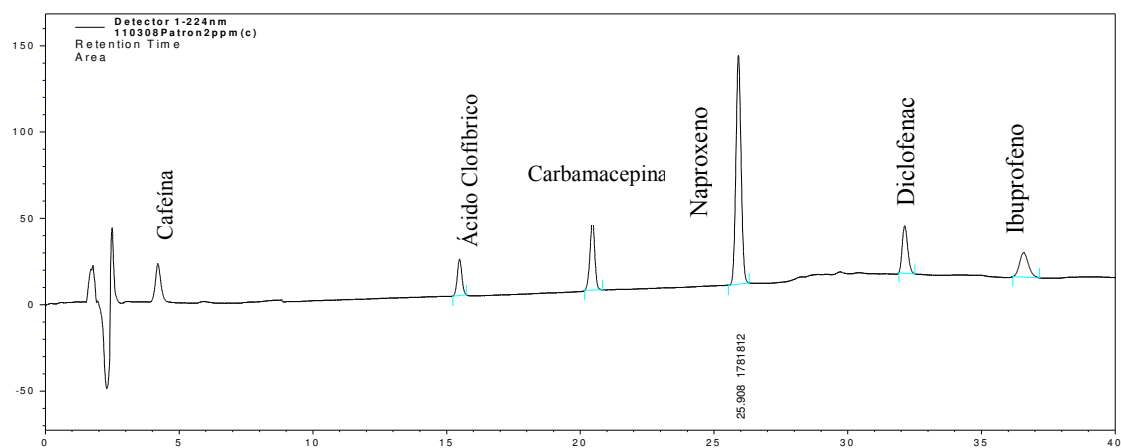


Figura 5.34. Gráfico de patrones de concentración 2 ppm (longitud de onda 224 nm)

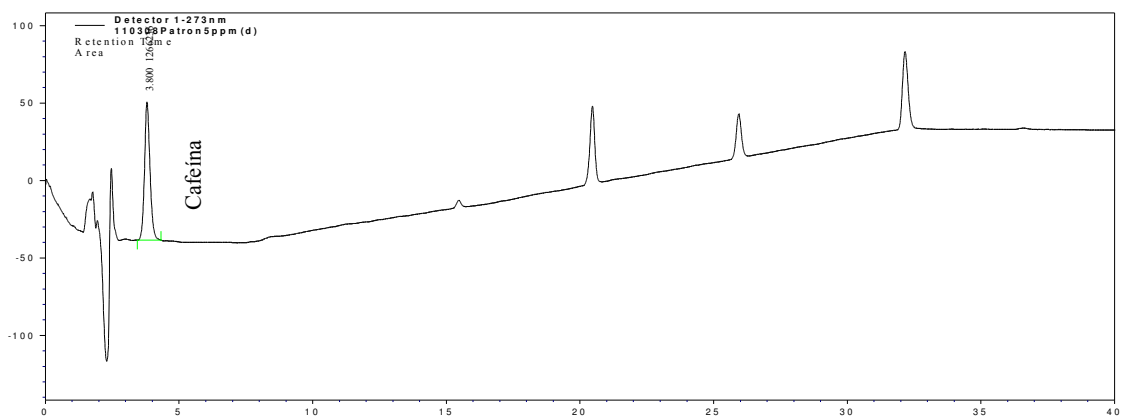
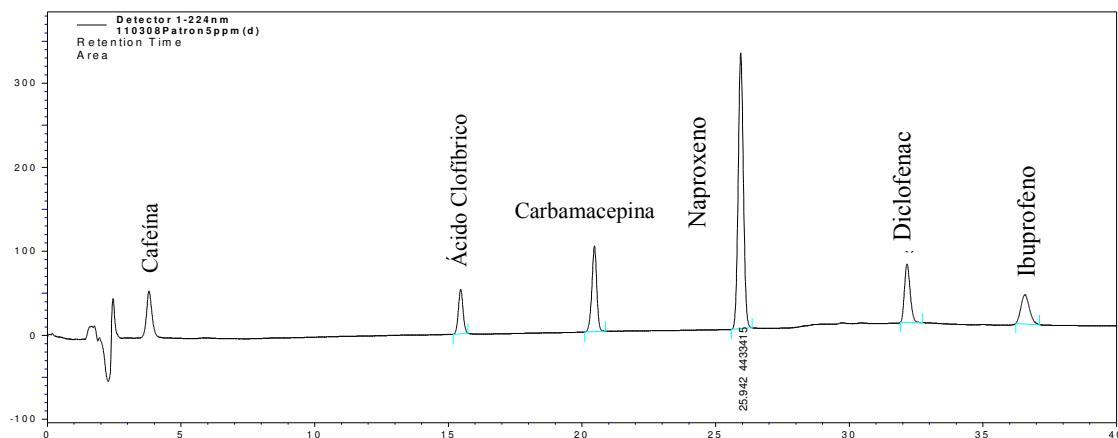
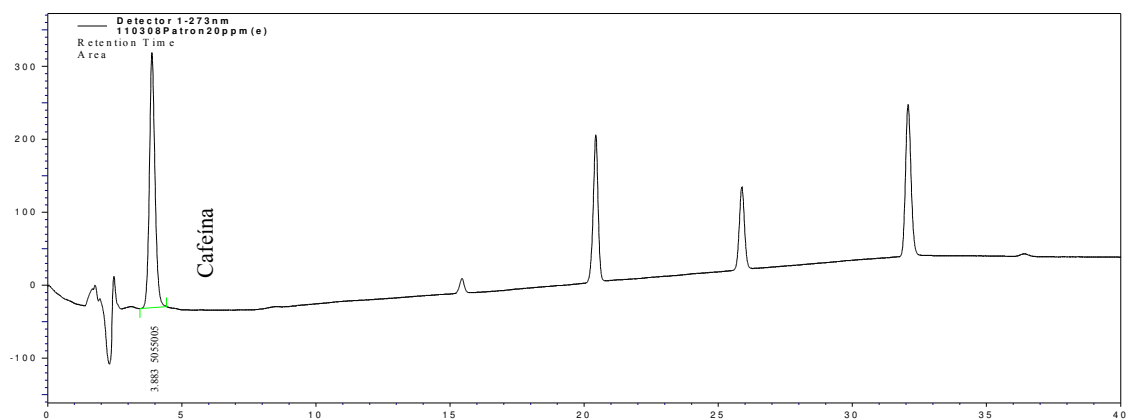


Figura 5.35. Gráfico de patrones de concentración 5 ppm (longitud de onda 273 nm)

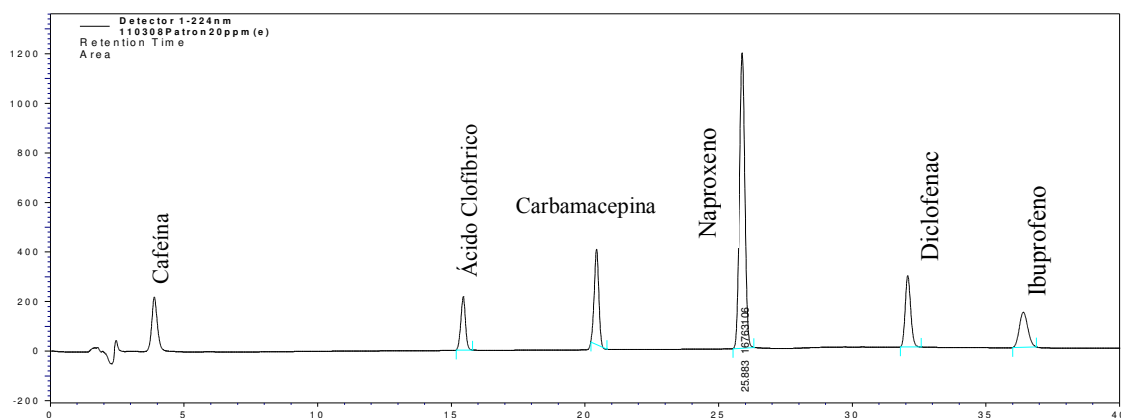




**Figura 5.36.** Gráfico de patrones de concentración 5 ppm (longitud de onda 224 nm)



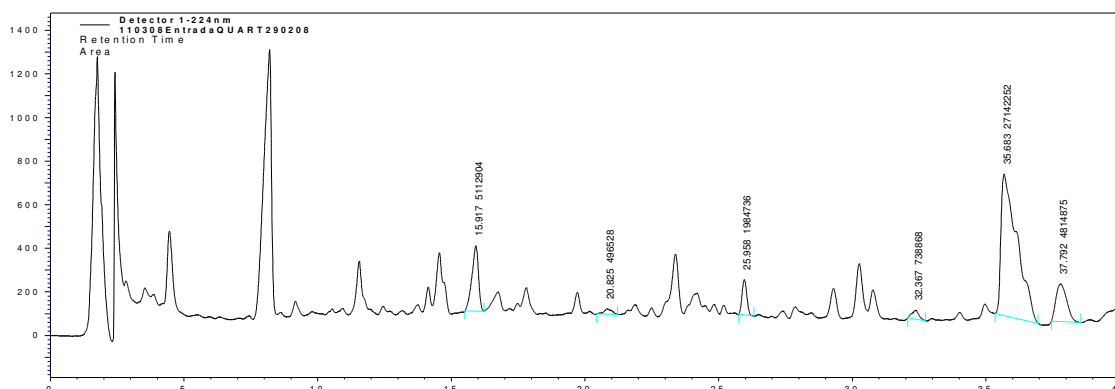
**Figura 5.37.** Gráfico de patrones de concentración 20 ppm (longitud de onda 273 nm)



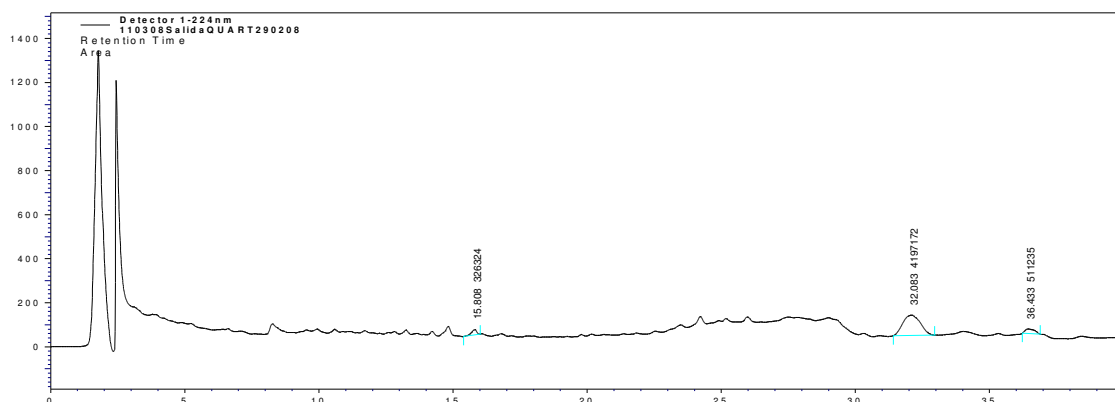
**Figura 5.38.** Gráfico de patrones de concentración 20 ppm (longitud de onda 224nm)

Obtenidos los resultados de la inyección de los patrones se procede a un calibrado diario para poder integrar las muestras y obtener la concentración real para cada uno de los PPCP's estudiados.

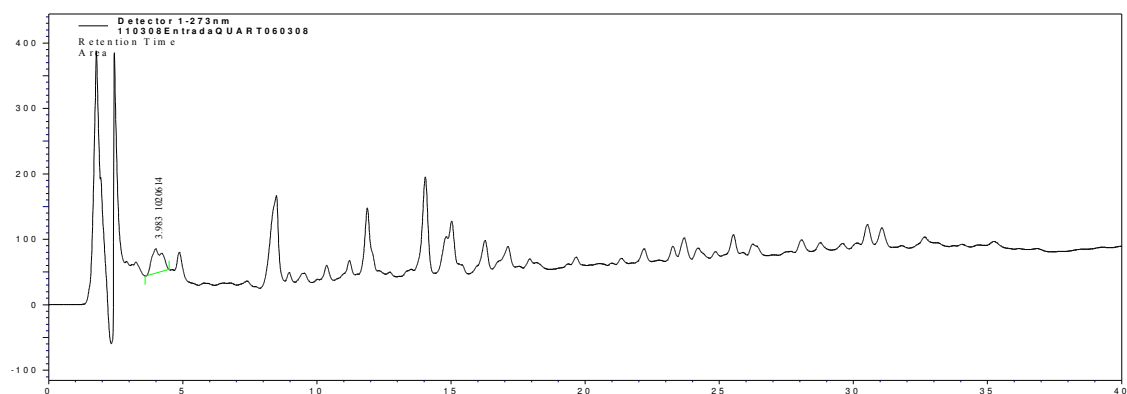
Como ejemplo representativo de las muestras de las depuradoras, a continuación se exponen los cromatogramas obtenidos los días 29.02.2008 y 06.03.2008 de la EDAR de Quart correspondientes a la entrada y la salida de la depuradora (Figura 5.39 – 5.44.). Se observa la diferencia de magnitud de los picos una vez han pasado por el proceso de depuración. También se puede observar como algunos de los compuestos no se han eliminado completamente con el tratamiento convencional de esta EDAR.



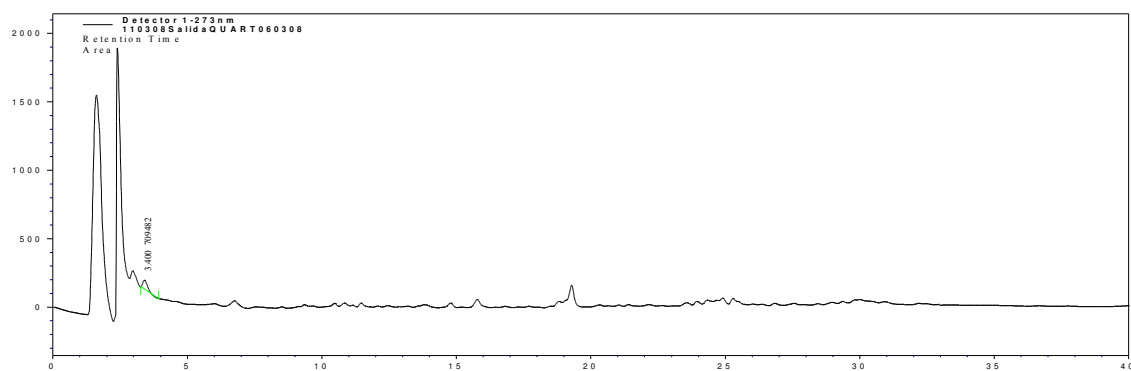
**Figura 5.39.** Cromatograma correspondiente a la longitud de onda de 224 nm de la muestra de entrada del día 29.02.2008 a la EDAR de Quart.



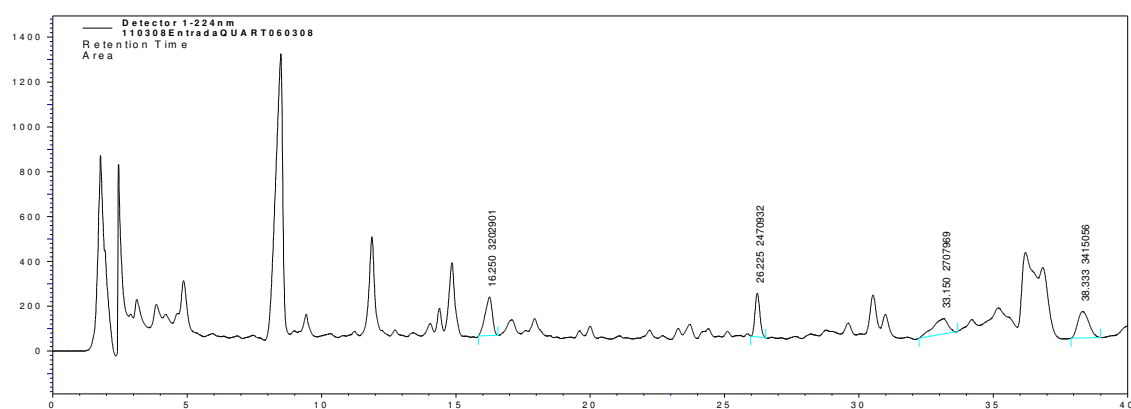
**Figura 5.40.** Cromatograma correspondiente a la longitud de onda de 224 nm de la muestra de de la salida del día 29.02.2008 a la EDAR de Quart.



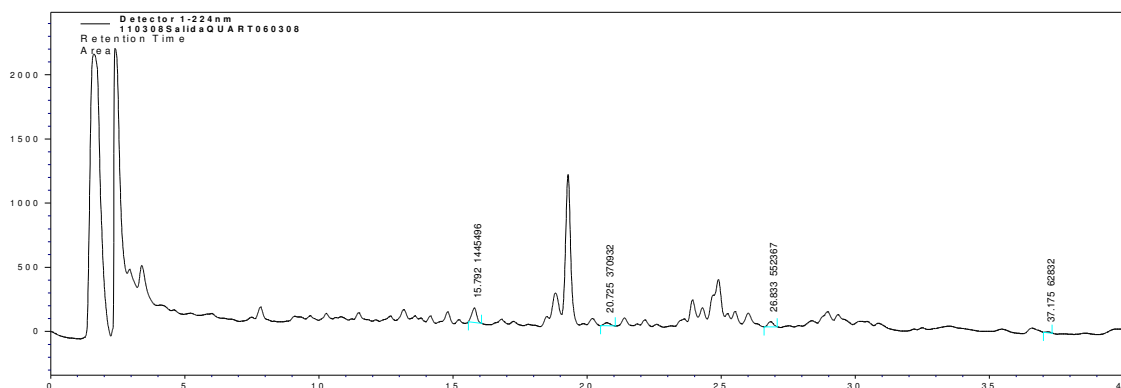
**Figura 5.41.** Cromatograma correspondiente a la longitud de onda de 273 nm de la muestra de entrada del día 06.03.2008 a la EDAR de Quart.



**Figura 5.43.** Cromatograma correspondiente a la longitud de onda de 273 nm de la muestra de salida del día 06.03.2008 a la EDAR de Quart.



**Figura 5.42.** Cromatograma correspondiente a la longitud de onda de 224 nm de la muestra de entrada del día 06.03.2008 a la EDAR de Quart.



**Figura 5.44.** Cromatograma correspondiente a la longitud de onda de 224 nm de la muestra de salida del día 06.03.2008 a la EDAR de Quart.

Como podemos observar, los picos de los cromatogramas de las muestras de entrada a la depuradora son más grandes que los correspondientes a la salida. Esta disminución evidencia el proceso de eliminación que sufren los compuestos en el proceso de depuración convencional de las EDAR's.

## 5.5.2. Seguimiento de los PPCP's en las EDAR's de Quart y Castell d'Aro

### 5.5.2.1. Resultados obtenidos en la EDAR de Quart

En la EDAR de Quart se ha llevado a cabo un seguimiento de los diferentes fármacos en la entrada y en la salida de la depuradora (Tablas 5.11. – 5.14.). No se obtuvieron resultados de la planta piloto MBR por problemas técnicos, y por lo tanto solo se ha analizado la eficiencia de depuración del tratamiento convencional de fangos activados de la misma EDAR.

		<b>Cafeína</b>	<b>Ácido Clofíbrico</b>	<b>Carbamacepina</b>	<b>Naproxeno</b>	<b>Diclofenac</b>	<b>Ibuprofeno</b>
<b>Entrada EDAR</b>	Concentración (ppb)	1,75	39,6	<0,1	2,06	<0,1	19,5
<b>Salida EDAR</b>	Concentración (ppb)	<0,1	<0,1	<0,1	0,18	<0,1	<0,1

**Tabla 5.11.** Resultados obtenidos en el seguimiento de los PPCP's en la EDAR de Quart muestreada el día 22.10.2007

		<b>Cafeína</b>	<b>Ácido Clofíbrico</b>	<b>Carbamacepina</b>	<b>Naproxeno</b>	<b>Diclofenac</b>	<b>Ibuprofeno</b>
<b>Entrada EDAR</b>	Concentración (ppb)	18,2	52,2	2,84	6,69	<0,1	10
<b>Salida EDAR</b>	Concentración (ppb)	5,63	0,56	0,13	0,33	<0,1	0,87

**Tabla 5.12.** Resultados obtenidos en el seguimiento de los PPCP's en la EDAR de Quart muestreada el día 12.11.2007

		<b>Cafeína</b>	<b>Ácido Clofíbrico</b>	<b>Carbamacepina</b>	<b>Naproxeno</b>	<b>Diclofenac</b>	<b>Ibuprofeno</b>
<b>Entrada EDAR</b>	Concentración (ppb)	1,5	19,6	0,925	1,115	1,77	15,53
<b>Salida EDAR</b>	Concentración (ppb)	0,74	1,22	<0,1	<0,1	<0,1	1,64

**Tabla 5.13.** Resultados obtenidos en el seguimiento de los PPCP's en la EDAR de Quart muestreada el día 29.02.2008

		<b>Cafeína</b>	<b>Ácido Clofíbrico</b>	<b>Carbamacepina</b>	<b>Naproxeno</b>	<b>Diclofenac</b>	<b>Ibuprofeno</b>
<b>Entrada EDAR</b>	Concentración (ppb)	2,55	15,72	<0,1	1,8	<0,1	14,12
<b>Salida EDAR</b>	Concentración (ppb)	1,38	5,515	<0,1	0,255	<0,1	<0,1

**Tabla 5.14.** Resultados obtenidos en el seguimiento de los PPCP's en la EDAR de Quart muestreada el día 06.03.2007

### 5.5.2.2. Resultados obtenidos en la EDAR de Castell d'Aro

En la EDAR de Castell d'Aro, los puntos analizados fueron la entrada de la depuradora que es equivalente a la entrada del piloto MBR, después del tratamiento secundario de la depuradora y el efluente del piloto MBR. Como punto excepcional, el día 14.04.08 se analizó el efluente del terciario de la misma depuradora con tratamiento de cloración y UV para comparar la eficiencia entre ambos tratamientos terciarios (MBR y cloración/UV).

El objetivo es comparar la eficiencia de depuración del tratamiento convencional de fangos activados de la misma EDAR con el tratamiento terciario del piloto MBR. En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos en el seguimiento de cada fármaco para cada día válido del muestreo (Tablas 5.15 – 5.21).

		Cafeína	Ácido Clofibrico	Carbamacepina	Naproxeno	Diclofenac	Ibuprofeno
<b>Entrada EDAR</b>	Concentración (ppb)	3,165	MC	<0,1	9,105	1,185	16,12
<b>Salida EDAR</b> (después del secundario)	Concentración (ppb)	1,19	<0,1	<0,1	0,52	0,545	0,76
<b>Salida MBR</b>	Concentración (ppb)	0,64	<0,1	<0,1	0,265	1,07	0,99

**Tabla 5.15.** Resultados obtenidos en el seguimiento de los PPCP's en la EDAR de Castell d'Aro muestreada el día 09.04.2008 (MC: Muestra contaminada. Sin posibilidad de contabilizar el analito por la presencia de otros compuestos)

		Cafeína	Ácido Clofíbrico	Carbamacepina	Naproxeno	Diclofenac	Ibuprofeno
<b>Entrada EDAR</b>	Concentración (ppb)	MC	23,42	<0,1	25,77	<0,1	17,035
<b>Salida EDAR</b> (después del secundario)	Concentración (ppb)	<0,1	8,7	<0,1	0,75	<0,1	<0,1
<b>Salida MBR</b>	Concentración (ppb)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

**Tabla 5.16.** Resultados obtenidos en el seguimiento de los PPCP's en la EDAR de Castell d'Aro muestreada el día 11.04.2008 (MC: Muestra contaminada. Sin posibilidad de contabilizar el analito por la presencia de otros compuestos)

		Cafeína	Ácido Clofíbrico	Carbamacepina	Naproxeno	Diclofenac	Ibuprofeno
<b>Entrada EDAR<sub>1</sub></b>	Concentración (ppb)	12,31	41,742	<0,1	3,057	MC	12,907
<b>Entrada EDAR<sub>2</sub></b>	Concentración (ppb)	<0,1	14,43	<0,1	1,36	<0,1	<0,1
<b>Salida EDAR</b> (después del secundario)	Concentración (ppb)	<0,1	11,67	<0,1	0,855	<0,1	<0,1
<b>Salida EDAR</b> (después del terciario)	Concentración (ppb)	<0,1	<0,1	<0,1	0,77	<0,1	<0,1
<b>Salida MBR</b>	Concentración (ppb)	12,31	41,742	<0,1	3,057	MC	12,907

**Tabla 5.17.** Resultados obtenidos en el seguimiento de los PPCP's en la EDAR de Castell d'Aro muestreada el día 14.04.2008 (MC: Muestra contaminada. Sin posibilidad de contabilizar el analito por la presencia de otros compuestos)

		Cafeína	Ácido Clofíbrico	Carbamacepina	Naproxeno	Diclofenac	Ibuprofeno
<b>Entrada EDAR</b>	Concentración (ppb)	9,39	10,05	6,81	3,983	MC	MC
<b>Salida EDAR</b> (después del secundario)	Concentración (ppb)	<0,1	7,84	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<b>Salida MBR</b>	Concentración (ppb)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,335	<0,1

**Tabla 5.18.** Resultados obtenidos en el seguimiento de los PPCP's en la EDAR de Castell d'Aro muestreada el día 16.04.2008 (MC: Muestra contaminada. Sin posibilidad de contabilizar el analito por la presencia de otros compuestos)

		Cafeína	Ácido Clofíbrico	Carbamacepina	Naproxeno	Diclofenac	Ibuprofeno
<b>Entrada EDAR</b>	Concentración (ppb)	MC	7,56	6,93	3,235	4,473	MC
<b>Salida EDAR</b> (después del secundario)	Concentración (ppb)	<0,1	0,51	<0,1	0,238	0,325	<0,1
<b>Salida MBR</b>	Concentración (ppb)	<0,1	<0,1	<0,1	0,333	<0,1	<0,1

**Tabla 5.19.** Resultados obtenidos en el seguimiento de los PPCP's en la EDAR de Castell d'Aro muestreada el día 21.04.2008 (MC: Muestra contaminada. Sin posibilidad de contabilizar el analito por la presencia de otros compuestos)



		Cafeína	Ácido Clofíbrico	Carbamacepina	Naproxeno	Diclofenac	Ibuprofeno
<b>Entrada EDAR</b>	Concentración (ppb)	MC	11,824	<0,1	5,646	MC	15,59
<b>Salida EDAR</b> (después del secundario)	Concentración (ppb)	<0,1	<0,1	<0,1	0,33	<0,1	<0,1
<b>Salida MBR</b>	Concentración (ppb)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

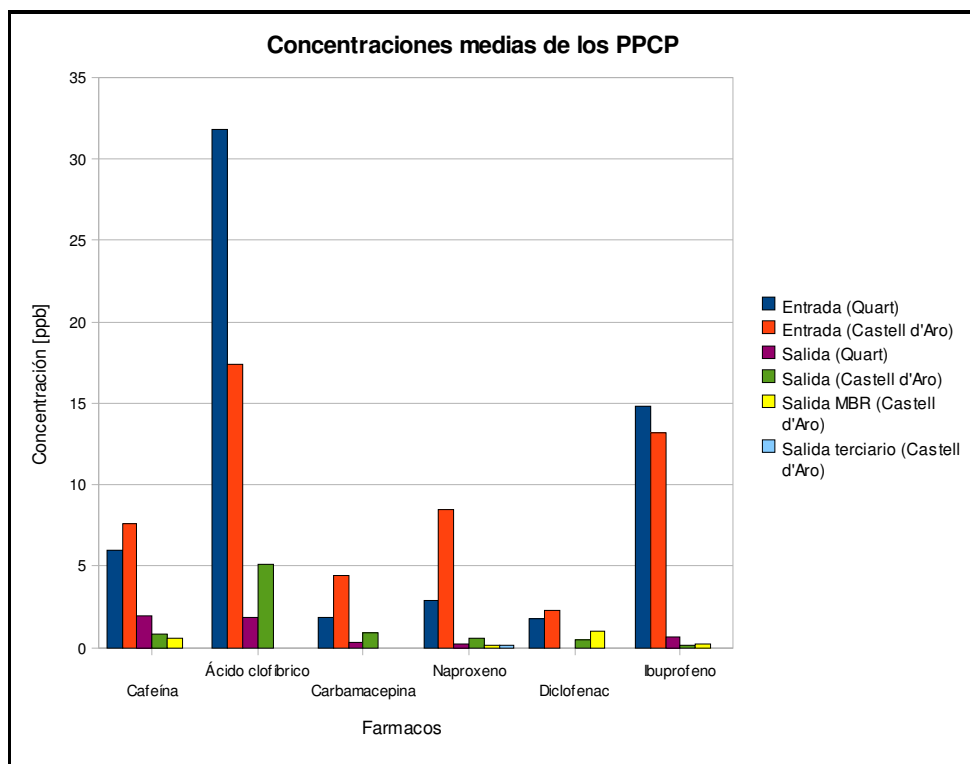
**Tabla 5.20.** Resultados obtenidos en el seguimiento de los PPCP's en la EDAR de Castell d'Aro muestreada el día 05.05.2008 (MC: Muestra contaminada. Sin posibilidad de contabilizar el analito por la presencia de otros compuestos)

		Cafeína	Ácido Clofíbrico	Carbamacepina	Naproxeno	Diclofenac	Ibuprofeno
<b>Entrada EDAR</b>	Concentración (ppb)	10,31	9,735	1,95	1,55	1,33	4,36
<b>Salida EDAR</b> (después del secundario)	Concentración (ppb)	0,28	<0,1	1,79	<0,1	0,47	<0,1
<b>Salida MBR</b>	Concentración (ppb)	<0,1	MC	<0,1	<0,1	1,58	<0,1

**Tabla 5.21.** Resultados obtenidos en el seguimiento de los PPCP's en la EDAR de Castell d'Aro muestreada el día 12.05.2008 (MC: Muestra contaminada. Sin posibilidad de contabilizar el analito por la presencia de otros compuestos)

### 5.5.2.3. Discusión de los resultados

En el siguiente gráfico (Figura 5.45.) se pueden observar las concentraciones medias de los PPCP's analizados en los distintos tratamientos del agua residual estudiados.



**Figura 5.45.** Concentraciones medias de los PPCP's analizados

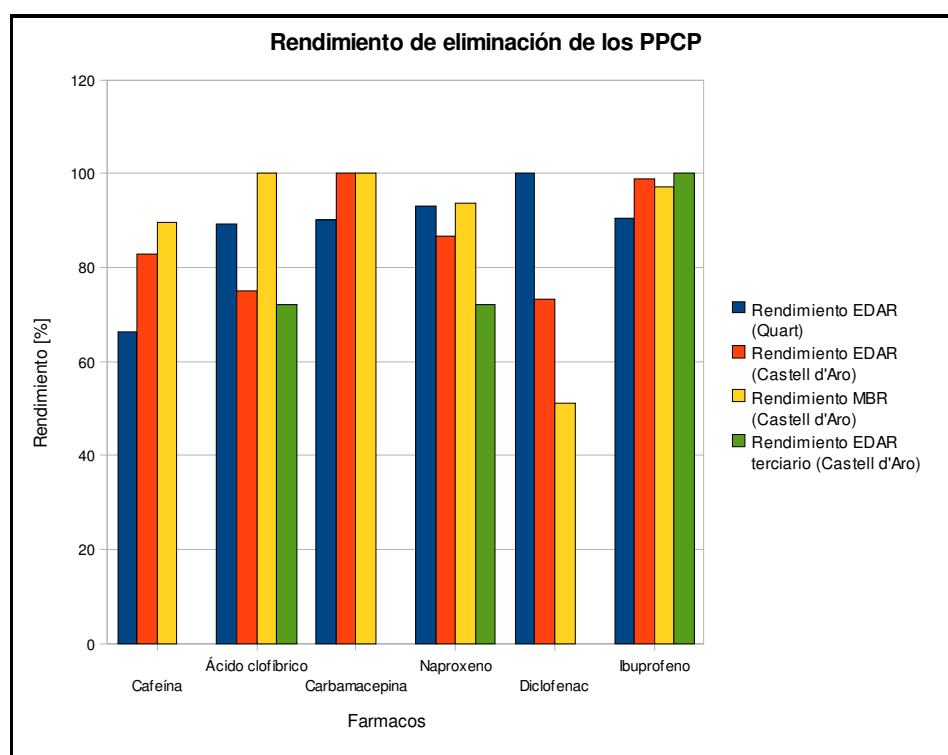
Las concentraciones de los PPCP's oscilan entre el límite de detección y unos pocos  $\mu\text{g/L}$ .

Las concentraciones más elevadas en el agua de entrada de ambas EDAR's son de ácido clofbrico (EDAR de Quart: 31,78 ppb; EDAR de Castell d'Aro: 17,30 ppb) y de ibuprofeno (EDAR Quart: 14,79 ppb; EDAR Castell d'Aro: 13,2 ppb). Los compuestos con una concentración inferior son la carbamacepina (EDAR de Quart: 1,88 ppb; EDAR de Castell d'Aro: 4,44 ppb) y el diclofenac (EDAR Quart: 1,77 ppb; EDAR Castell d'Aro: 2,33 ppb).

Respecto al agua de salida de las dos estaciones, las concentraciones se reducen de forma considerable respecto los valores de entrada, pero no en su totalidad. En la EDAR de Quart, el diclofenac fue el compuesto que se redujo de forma más considerable después del tratamiento secundario.

Considerando los tratamientos terciarios, el MBR obtuvo mayor eficiencia de eliminación para los compuestos carbamacepina, ácido clofíbrico y cafeína. Con el tratamiento de cloración- UV de la propia EDAR de Castell d'Aro el ibuprofeno y el naproxeno fueron los PPCP's con mayor tasa de eliminación.

En el siguiente gráfico (Figura 5.46.) se presenta el rendimiento de eliminación de los PPCP's analizados en los tratamientos secundarios de ambas depuradoras y en los tratamientos terciarios de la depuradora y la planta piloto de Castell d'Aro. El rendimiento de eliminación se ha calculado con las medias de concentración de los diferentes PPCP's para los distintos días.



**Figura 5.46.** Rendimientos de eliminación de los PPCP's

En el gráfico anterior se comparan los tratamientos convencionales de ambas depuradoras con el tratamiento MBR del piloto de Castell d'Aro:

- La cafeína se elimina en mayor porcentaje (89 %) con el tratamiento terciario MBR del piloto de Castell d'Aro. Por el contrario, con el tratamiento convencional de la EDAR de Quart sólo se elimina en un 66%.
- El ácido clofibrico y la carbamacepina, ambas sustancias con un carácter recalcitrante, se eliminan también con mayor eficiencia, en el tratamiento terciario MBR (ambas en un 100%).
- Si comparamos el rendimiento de eliminación del ácido clofibrico obtenido en el tratamiento secundario de ambas EDAR's se puede observar que la EDAR de Quart es más eficiente que la de Castell d'Aro.
- Para la carbamacepina, al contrario que en el caso del ácido clofibrico, el mejor porcentaje de eliminación con un tratamiento secundario se obtiene en la EDAR de Castell d'Aro. Se supone que su carácter recalcitrante provoca una mayor adsorción en las superficies orgánicas disponibles y, por lo tanto, la mayor tasa de eliminación en Castell d'Aro podría ser debida al mayor volumen de agua, que a su vez implica, una mayor superficie de adsorción.
- El naproxeno se elimina en mayor porcentaje con el tratamiento terciario MBR del piloto de Castell d'Aro. Si comparamos los tratamientos secundarios de ambas EDAR's, como en el caso del ácido clofibrico, el naproxeno también presenta mayor eficiencia de eliminación en el tratamiento secundario de la EDAR de Quart que en Castell d'Aro.
- En el caso del diclofenac, se puede observar un porcentaje de eliminación inferior con un tratamiento terciario MBR (50%) que en el caso de un tratamiento secundario, con un 100% de eliminación para la EDAR de Quart y un 73% para la EDAR de Castell d'Aro. Puesto que el diclofenac es una

sustancia difícilmente biodegradable, se podría suponer que la cantidad de fangos activos presentes en el MBR puede ser insuficiente para su eliminación (Suárez, 2008).

- En último lugar, podemos ver como el ibuprofeno presenta el mayor porcentaje de eliminación con un tratamiento terciario de UV-Cloración (100%). El ibuprofeno se considera un compuesto biodegradable. Mayoritariamente, se biodegrada en el reactor biológico de la depuradora. En este caso, la eficiencia del piloto MBR es inferior al tratamiento terciario de UV-Cloración.

### 5.6. Conclusiones del caso práctico

Es necesario tener presente que las concentraciones de los diferentes PPCP's analizados, así como el rendimiento de las distintas etapas de tratamiento, dependen del día y la hora del muestreo. En un estudio ideal sería importante poder comparar las muestras de ambas depuradoras y los diferentes tratamientos en condiciones similares.

En la EDAR de Quart, de todos los PPCP's analizados, el ácido clofíbrico es el compuesto detectado con una concentración mayor en el influente ( $52,2 \text{ ppb} \pm 0,2 \text{ ppb}$ ). Por el contrario, el diclofenac es el compuesto detectado en concentración menor ( $1,77 \text{ ppb} \pm 0,2 \text{ ppb}$ ). Referente al valor máximo del efluente de la misma EDAR, la cafeína presentó el día 12.11.2007 una concentración de  $5,63 \text{ ppb} \pm 0,2 \text{ ppb}$ . También es importante señalar que en el caso de la carbamacepina, se detectó concentraciones traza del compuesto en el efluente, en todos los días del análisis exceptuando uno.

Si analizamos los resultados obtenidos en la EDAR de Castell d'Aro, destaca el ácido clofíbrico como el compuesto de mayor concentración en el influente (el día 14.04.2008;  $41,74 \text{ ppb} \pm 0,2 \text{ ppb}$ ). También se puede observar como las concentraciones de los distintos PPCP's se reducen de forma considerable en la salida del piloto MBR. En repetidas ocasiones, a diferencia del tratamiento secundario de la misma EDAR, con

el tratamiento terciario MBR se alcanzaron concentraciones por debajo del límite de detección.

Considerando los tratamientos terciarios, el MBR obtuvo mayor eficiencia de eliminación para los compuestos carbamacepina, ácido clofíbrico y cafeína. Con el tratamiento de cloración-UV de la propia EDAR de Castell d'Aro, el ibuprofeno y el naproxeno fueron los PPCP's con mayor tasa de eliminación.

## 6. CONCLUSIONES

- La concentración de los fármacos en el medio, su evolución temporal y sus posibles efectos, no solo dependen de la cantidad vertida por las EDAR's, sino que también depende de factores como el área geográfica y las condiciones climáticas de la zona donde nos encontremos, factores que nos ayudan a determinar el riesgo de los efectos negativos que puedan causar sobre el medio. La solución para este tipo de contaminación es compleja. No se puede limitar el consumo de fármacos, por lo que una de las posibles soluciones es mejorar los procesos de depuración o la realización de estudios para poder determinar cómo de perjudicial es un PPCP para el medio o para la salud humana, impulsando a una sustitución del PPCP por otros con los mismos efectos, en el caso que fuera conveniente.
- Las importantes diferencias en las tasas de eliminación de los diferentes PPCP's se deben en parte a sus estructuras y propiedades físico-químicas. La estructura química de cada compuesto determina el comportamiento de los mismos en cada etapa de depuración (degradación, adsorción en el lodo de la EDAR,...). Mientras que la cafeína y el ibuprofeno se eliminan mayoritariamente en las EDAR's convencionales, el diclofenac, el ácido clofíbrico y la carbamacepina muestran mayor persistencia en el agua.
- Es importante tener presente que la tasa eliminación de los diferentes analitos no tiene porque corresponderse necesariamente con una depuración. La tasa de un PPCP en el agua puede rebajarse por procesos de adsorción física por sólidos (separación del efluente por lodos) o bien por la presencia de conjugados, como un metabolito principal, o como una mezcla de muchos metabolitos.
- La tecnología MBR es considerada como una de las más prometedoras en el tratamiento biológico de las aguas residuales. Así, los MBR, a pesar de presentar

unos elevados costes de operación y mantenimiento, pueden verse como una alternativa a los procesos convencionales de tratamiento de aguas.

- Para llegar a conocer cual es el riesgo para la salud a que estamos expuestos y poder tomar las medidas convenientes, sería necesario potenciar nuevos estudios. También sería conveniente impulsar proyectos de investigación que establezcan si sería necesario regular la cantidad máxima de cada fármaco en la salida de una EDAR.



## 7. PROPUESTAS

En la Tabla 7.1 se describe el tratamiento propuesto para la reutilización del agua en función del uso final y la tipología de las aguas residuales a tratar.

TIPOLOGÍA DE LAS AGUAS RESIDUALES	TRATAMIENTO propuesto	RENDIMIENTO	POSIBLES USOS FINALES
Elevada concentración de compuestos ácidos <sup>1</sup>	TAO's (Ozonización y desinfección por UV)	100%	Producción agua potable campos de golf, reutilización industrial
Agua residual procedente de EDAR's urbanas e industriales	MBR <sup>2</sup> (elevado TRC )	Muy elevado	Reutilización en forma de aguas grises
Baja concentración en materia orgánica	Adsorción (PAC) <sup>3</sup>	Muy elevado	Usos urbanos no potables (Riego de parques y jardines) y fuentes públicas
Agua residual procedente de EDAR's urbanas e industriales	OI <sup>4</sup>	Elevado	
<sup>1</sup> El ácido clofibrico, el ibuprofeno, el diclofenac y el naproxeno son PPCP's ácidos (sustancias hidrofílicas, $pK_a_{PPCP} < pH_{agua\ residual}$ ). <sup>2</sup> Muy efectivo operando con membranas de UF. <sup>3</sup> La combinación de tratamientos MBR + UFexterna + PAC tiene una tasa de eliminación para PPCP's >90%. <sup>4</sup> Gran efectividad en la eliminación de la mayoría de contaminantes.			

**Tabla 7.1.** Propuestas de tratamiento

El tratamiento terciario de las aguas residuales mejora su calidad y abre notablemente las posibilidades de su reutilización. Son numerosos los usos que en diversas partes del mundo se dan a las aguas residuales, tales como riego agrícola (cultivos), riego de parques y jardines, campos de golf, reutilización industrial (refrigeración, alimentación de calderas), usos urbanos no potables (riego de zonas verdes, lucha contra incendios,

sanitarios, aire acondicionado, lavado de coches, riego de calles, etc...).

En la aplicación de los diferentes tratamientos existentes tenemos que tener en cuenta las necesidades del medio receptor y si la EDAR existe e implica un rediseño o bien se trata de una estación depuradora de nueva construcción.

Como propuesta para la EDAR de Castell d'Aro se ha estudiado la nueva tecnología de los Biorreactores de Membrana (BRM) que responde en gran parte a las dos exigencias anteriores. Durante la evaluación realizada se ha ido observando que son varias las características de los MBR que los han convertido en una alternativa posible con respecto a otros tratamientos de aguas residuales. Las principales características se pueden resumir en la calidad del agua tratada, el pequeño tamaño de la planta, la baja producción de fango unido con una elevada edad del fango y la flexibilidad operacional.

La principal limitación de esta tecnología tiene carácter económico. Debido al alto coste de las membranas se requiere una inversión inicial importante. Además para lograr las presiones requeridas en el sistema, estos tratamientos conllevan un gasto energético elevado. Además, deben añadirse los gastos procedentes de la limpieza de las membranas. Por lo tanto, esta tecnología todavía emergente conlleva elevados costes de implantación y explotación.

En el siguiente punto se ha llevado a cabo una estimación de los costes de inversión y mantenimiento para la instalación de un MBR de dimensiones reales en la EDAR de Castell d'Aro.

## 8. ESTIMACIÓN DE COSTES DE INVERSIÓN

### Parámetros de diseño

Según las especificaciones en la petición de oferta para el diseño de la instalación se han tenido en cuenta los parámetros medios del agua a depurar indicados en la misma:

<b>Caudal</b>	15.000 m <sup>3</sup> /dia
<b>DQO</b>	601 mg/L
<b>TDS</b>	320 mg/L
<b>Conductividad</b>	1,43 dS/m
<b>Alcalinitat</b>	pH = 7,38

### Control automático del proceso

El control del funcionamiento de la instalación recae en un PLC de la firma Siemens o similar. Con el PLC se regulan las siguientes funciones:

- Funciones de conexión
- Funciones de control y de regulación
- Alarmas

En el sistema de control, se visualiza la instalación en un panel operador. La gestión de la misma se puede ejecutar de forma manual o automática.

Les fases del proceso, estados, parámetros y horas de operación se registran de forma continua por el sistema de control. Los valores medidos se pueden exportar y imprimir en forma de curvas o diagramas.

## Obra Civil

Las obras del presente Proyecto, **NO incluidas en la valoración económica de esta oferta**, consistirán en:

- La realización de losas de soporte para la remodelación de los depósitos.

La obra civil se proyectará respetando en todo momento el estilo de las instalaciones.

## Oferta Comercial

### Valoración económica

El precio total de la instalación contemplada en esta oferta es de:

<b>Transformación de la EDAR de Castell d'Aro, instalación MBR</b> Transporte, montaje y puesta en marcha incluidos	<b>2.508.000,00 €</b>  <b>(IVA 16% no incluido)</b>
--	---

POS.	PRESUPUESTO TRANSFORMACIÓN EDAR CASTELL D'ARO			
1.	83,00	Cassette Membrana UF submergida Puron 500 m2	30.000,00 €	2.490.000,00 €
2.	1,00	Ingeniería de detalle y puesta en marcha	18.000,00 €	18.000,00 €

### **Modalidades de pago**

30 % A la firma del contrato.

30% Al comienzo de entrega de material en obra.

30% Al comienzo del montaje eléctrico.

10 % Tras la puesta en marcha.

Pago por transferencia bancaria a 30d de fecha de facturación.

### **Suministro / Montaje**

La presente propuesta económica comprende la ingeniería, suministro de los equipos mecánicos, eléctricos e instrumentación, así como el embalaje y transporte libre al lugar de obra, el montaje y puesta en marcha.

### **Plazos de suministro**

El plazo de suministro (**INCLUIDA LA OBRA CIVIL A REALIZAR POR TERCEROS**) es de **6 meses**, tras la aclaración de todos los detalles técnicos y comerciales.

## 9. BIBLIOGRAFIA

- Almirón N., Proyecto de Máster, Seguiment de fàrmacs i cafeïna al llarg del procés de tractament d'aigües residuals. Universidad de Girona , 2007.
- Buser, H.R.; Müller, M.D; Theobald, N. Environ. Sci. Technol.; 32:188-192, 1998.
- Cartinella J. L., Cath T. Y, Flynn M. T., Removal of natural steroid hormones from wastewater using membrane contactor processes. Environ. Sci. Technol., 40, 7381-7386, 2006.
- Christian G. Daughton, Thomas A. Ternes, Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?, Environmental Sciences Division, U.S. Environmental Protection Agency, ORD/NERL, Las Vegas, Nevada USA; ESWE-Institute for Water Research and Water Technology, Wiesbaden-Schierstein, Germany. Environmental Health Perspectives, Vol 107, Supplement 6, December 1999.
- Daughton, C.G., Ternes, T.A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? Environ. Health Perspect. 107, 907-938. 1999.
- Directiva Marco de Agua [2000/60/CE](#) del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000.
- Garrison AW, Pope JD, Allen FR. GC/MS Analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In: Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water (Keith CH, Ed). Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, 1976; 517-556.
- Giger, W; Emerging Chemical Drinking Water Contaminants ; In: Identifying future Water Contaminants, Commission on Geosciences, Environment and Resources; chapter 6 112-119 (1999)
- Heberer T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. Vol. 266. Journal of Hydrology. Pag. 175-189 (2002).
- Heberer T; In : R.A.Meyers, ed; Encyclopedia of Analytical Chemistry, vol 7;

Chichester UK 6501-6546 (2000)

- Heberer, T; Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water; J. of Hydrol. ; 266(3-4) 175-189 (2002)
- Hignite C, Azarnoff DL. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxoyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. Life Sci 20:337-342 (1977).
- James Kallaos, Kaleena Wheeler, Crispin Wong, Margaret Zahller, Donald Bren School of Environmental Science and Management. Pharmaceuticals in Wastewater Streams: Disposal Practices and Policy Options in Santa Barbara, 2007
- J.A.Cortacans, A.H.Lehmann, I.C.González, E.M.Carmona, A.Hernández, Presencia de fármacos en aguas residuales y eficacia de los procesos convencionales de eliminación. Universidad Politécnica de Madrid.
- Jones O. A. H., Questioning the excessive use of advanced treatment to remove organic micropollutants from wastewater. Environ.Sci.Technol. 2007, 41, 5085-5089.
- Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T., Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A national reconnaissance. Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 1202-1211.
- Kümmerer, K., Pharmaceuticals in the environment: source, fate, effects and risks. 2a. Edition. Edit. Springer-Verlag; Berlin 2004
- M. Carballa, F. Omil, A.C. Alder, J.M. Lema, Comparison between the conventional anaerobic digestion of sewage sludge and its combination with a chemical or thermal pre-treatment concerning the removal of pharmaceuticals and personal care products, Universidad de Santiago de Compostela, Water Science & Technology Vol 53 No 8 pp 109–117, 2006
- M. Carballa, F. Omil, J. M. Lema, M. Llompert, C. García, I. Rodriguez, M. Gómez, T. Ternes., Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain. Universidad de Compostela, Water Science & Technology Vol 52 No 8 pp 29–35, 2005

- Metcalf-Eddy, Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización de aguas residuales, McGraw-Hill, 1998
- Nam K., Rodríguez W., Kukor J.J., Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction, Chemosphere, 45 (2001) 11-20
- Petrovic M., Gonzalez S., Barceló D., Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. Trends in Analytical Chemistry, Vo.22, No.10, 2003.
- Roest H.F., Lawrence D.P., Bentem A.G.N.. Membrane Bioreactors for municipal wastewater treatment. Ed. STOWA Report, 2002.
- R.Andreozzi, R.Marotta, G.Pinto, A.Pollio, Water Res. 36 (2002) 2869.
- Stan H.J, Heberer T. Pharmaceuticals in the aquatic environment. Analysis Mag 25(7):20-23 (1997).
- Snyder S.A., Adham S., Redding A.M., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. Desalination 202 (2007) 156-181.
- S. Suárez, M. Ramil, F. Omil and J.M. Lema, Removal of pharmaceutically active compounds in nitrifying–denitrifying plants. Universidad de Santiago de Compostela. Water Science & Technology Vol 52 No 8 pp 9–14 Q IWA, 2005
- T.A.Ternes, J.Stüber, N. Herrmann, D.McDowell, A.Ried, M.Kampmann, B.Teixer, Water Res, 37 (2003), 1976
- Ternes, T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Res 32(11):3245-3260 (1998).
- R. Reif, S. Suárez, F. Omil, J.M. Lema, Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage, Desalination 221 (2008) 511–517, 2007
- William H.Glaze, Joon-Wun Kang, Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor, Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, 1573-1580. (1989).